

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10268526 A**(43) Date of publication of application: **09.10.98**

(51) Int. Cl.

**G03F 7/26**  
**H01L 21/027**  
**H01L 21/3065**

(21) Application number: **09087271**(71) Applicant: **TOSHIBA CORP**(22) Date of filing: **24.03.97**(72) Inventor: **SATO YASUHIKO**

**(54) PRODUCTION OF SEMICONDUCTOR DEVICE  
 AND PATTERN FORMING METHOD**

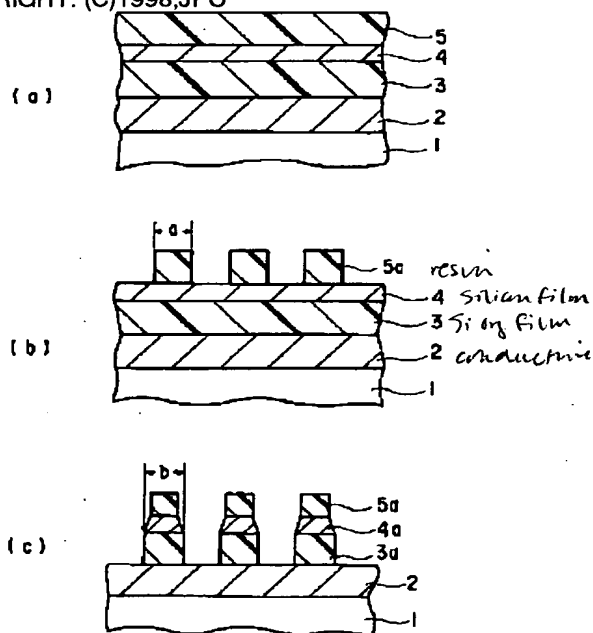
## (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To process a film to be processed with good dimensional controllability by integrally etching an intermediate layer and lower layer resistor by using resist patterns as a mask, thereby decreasing the number of the necessary etching stages before processing of the film to be processed and decreasing the dimensional changes and differences which arise at the time of the etching.

**SOLUTION:** A silicon org. film 3 contg. a compd. having an Si-Si bond on the main chain, a silicon film 4 and a photosensitive resin film 5 are formed on the film 2 to be processed (for example, a conductive film 2 formed on a silicon substrate 1). This photosensitive resin film 5 is irradiated with an energy beam of visible light, UV light, etc., which are exposure light, through a mask of the desired patterns to form the resist patterns 5a by patterning the photosensitive resin film 5. The silicon film 4 and the silicon org. film 3 are simultaneously etched by using such resist patterns 5a as an etching mask. Then, the silicon film 4 and silicon org. film 3

of the required film thicknesses may be etched with the resist patterns 5a of the small film thickness.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

[Brief Explanation of the Drawings]

[FIG.1] Sectional views showing the methods of the manufacturing semiconductor device of the first and second embodiments of the present invention in order of the process.

[FIG.2] Sectional views showing the methods of the manufacturing semiconductor device of the first and second embodiments of the present invention in order of the process.

[FIG.3] Sectional views showing the methods of the manufacturing semiconductor device of the third and fourth embodiments of the present invention in order of the process.

[FIG.4] Sectional views showing the methods of the manufacturing semiconductor device of the third and fourth embodiments of the present invention in order of the process.

[FIG.5] Sectional views showing the method of the manufacturing semiconductor device of the comparative example 1 in order of the process.

[FIG.6] Sectional views showing the method of the manufacturing semiconductor device of the comparative example 1 in order of the process.

[FIG.7] A sectional view showing the section of the resist pattern examined under the SEM in the comparative example 2.

[FIG.8] Sectional views showing the method of the manufacturing semiconductor device of the comparative example 3 in order of the process.

[FIG.9] Sectional views showing the method of the manufacturing semiconductor device of the comparative example 3 in order of the process.

[FIG.10] Sectional views showing the method of the manufacturing semiconductor device of the comparative example 4 in order of the process.

[FIG.11] Sectional views showing the method of the manufacturing semiconductor device of the comparative example 4 in order of the process.

[FIG.12] Sectional views showing the method of the

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

manufacturing semiconductor device of the comparative example 5 in order of the process.

[FIG.13] Sectional views showing the method of the manufacturing semiconductor device of the comparative example 5 in order of the process.

[Explanation of Symbols]

1, 11, 21, 31, 41, 51...silicon substrate  
2, 22...tungsten film  
2a, 22a...tungsten pattern  
3, 23, 26, 43...lower resist layer  
3a, 23a, 26a, 43a...lower resist pattern  
4, 14...amorphas silicon film  
4a, 14a...amorphas silicon pattern  
5, 25, 45...upper resist film  
5a, 25a, 45a...upper resist film pattern  
24, 44...SiO<sub>2</sub> film  
24a, 44a...SiO<sub>2</sub> film pattern  
15, 27, 34, 54...resist  
15a, 27a, 34a, 54a...resist pattern  
12, 32, 42, 52...TEOS oxide film  
12a, 32a, 42a, 52a...TEOS oxide film pattern  
13...spin-on-glass  
13a...spin-on-glass pattern  
33, 53...polysilicon film  
33a, 53a...polysilicon film pattern

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10 - 268526

(43) 公開日 平成10年(1998)10月9日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>  
G 0 3 F 7/26 5 1 1  
H 0 1 L 21/027  
21/3065

F I  
G 0 3 F 7/26 5 1 1  
H 0 1 L 21/30 5 7 3  
21/302 H

審査請求 未請求 請求項の数 13

F D

(全 25 頁)

(21) 出願番号 特願平9-87271

(22) 出願日 平成9年(1997)3月24日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 佐藤 康彦

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

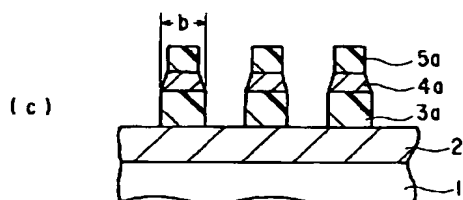
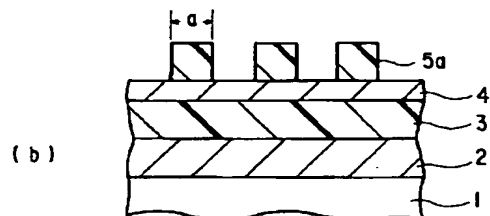
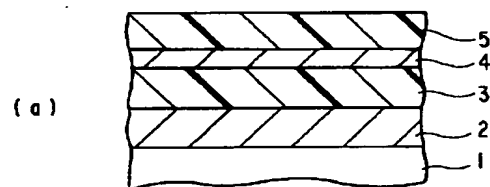
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法およびパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 3層レジスト法において、エッチング工程数を減らし、かつエッチングで生じる寸法変化差を低減し、寸法制御性よく被加工膜を加工することを可能とする半導体装置の製造方法を提供すること。

【解決手段】 被加工膜上に、主鎖にSi-Si結合を有するポリマーを含むシリコン有機膜、シリコン膜、感光性樹脂膜を順次形成し、感光性樹脂膜をパターンニングしてレジストパターンを形成し、このレジストパターンをエッチングマスクとして用いて、前記シリコン膜および前記シリコン有機膜を一括してエッチングし、前記エッチングにより形成された前記シリコン膜及び前記シリコン有機膜のパターンをエッチングマスクとして用いて前記被加工膜をエッチングし、前記シリコン有機膜を除去することを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 被加工膜上に、主鎖に Si-Si 結合を有する化合物を含むシリコン有機膜を形成する工程と、

(b) 前記シリコン有機膜上にシリコン膜を形成する工程と、

(c) 前記シリコン膜上に感光性樹脂膜を形成する工程と、

(d) 前記感光性樹脂膜に対してパターン露光を行い、レジストパターンを形成する工程と、

(e) 前記レジストパターンをエッチングマスクとして用いて、前記シリコン膜および前記シリコン有機膜を一括してエッチングする工程と、

(g) 前記エッチングにより形成された前記シリコン膜及び前記シリコン有機膜のパターンをエッチングマスクとして用いて、前記被加工膜をエッチングする工程と、

(h) 前記シリコン有機膜を除去する工程と、を具備する半導体装置の製造方法。

【請求項 2】 前記被加工膜は、シリコン基板、導電性膜、有機系材料からなる絶縁膜、およびシリコン原子を含む絶縁膜からなる群から選ばれた一種であることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 3】 (a) シリコン原子を含む絶縁膜上に、シロキサン結合を有する化合物を含むシリコン有機膜を形成する工程と、

(b) 前記シリコン有機膜上にシリコン膜を形成する工程と、

(c) 前記シリコン膜上に感光性樹脂膜を形成する工程と、

(d) 前記感光性樹脂膜に対してパターン露光を行い、レジストパターンを形成する工程と、

(e) 前記レジストパターンをエッチングマスクとして用いて、前記シリコン膜をエッチングする工程と、

(g) 前記エッチングにより形成された前記シリコン膜のパターンをエッチングマスクとして用いて、前記シリコン有機膜と前記シリコン原子を含む絶縁膜を一括してエッチングする工程と、

(h) 前記シリコン有機膜を除去する工程と、を具備する半導体装置の製造方法。

【請求項 4】 前記シリコン有機膜は、シロキサン結合を有する化合物を有機溶剤に溶解して得た溶液を塗布した後、ベーキングすることにより形成される請求項 3 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 5】 前記シリコン有機膜は、Si-Si 結合を主鎖に有する化合物を有機溶剤に溶解して得た溶液を塗布し、ベーキングし、酸素の存在する雰囲気下で加熱するかまたはエネルギービームを照射することにより形成される請求項 3 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 6】 (a) シリコン原子を含む絶縁膜上に、シロキサン結合を有する化合物を含む第 1 のシリコン有

機膜を形成する工程と、

(b) 前記第 1 のシリコン有機膜上に、主鎖に Si-Si 結合を有する化合物を含む第 2 のシリコン有機膜を形成する工程と、

(c) 前記第 2 のシリコン有機膜上に感光性樹脂膜を形成する工程と、

(d) 前記感光性樹脂膜に対してパターン露光を行い、レジストパターンを形成する工程と、

(e) 前記レジストパターンをエッチングマスクとして用いて、前記第 2 のシリコン有機膜をエッチングする工程と、

(g) 前記エッチングにより形成された前記第 2 のシリコン有機膜のパターンをエッチングマスクとして用いて、前記第 1 のシリコン有機膜および前記シリコン原子を含む絶縁膜を一括してエッチングする工程と、

(h) 前記第 1 のシリコン有機膜を除去する工程と、を具備する半導体装置の製造方法。

【請求項 7】 前記第 1 のシリコン有機膜は、シロキサン結合を有する化合物を有機溶剤に溶解して得た溶液を塗布した後、ベーキングすることにより形成される請求項 6 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 8】 前記第 1 のシリコン有機膜は、Si-Si 結合を主鎖に有する化合物を有機溶剤に溶解して得た溶液を塗布し、ベーキングし、酸素の存在する雰囲気下で加熱するかまたは紫外光を照射することにより形成される請求項 6 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 9】 前記主鎖に Si-Si 結合を有する化合物は、ポリシランまたはポリシレンである請求項 1、5、6 および 8 のいずれかの項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 10】 前記工程 (e) または (g) は、反応性プラズマエッチング、マグネトロン反応性プラズマエッチング、電子ビームプラズマエッチング、TCP エッチング、ICP エッチング、または ECR プラズマエッチングにより行われる請求項 1、3 および 6 のいずれかの項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 11】 前記シリコン原子を含む絶縁膜は、酸化シリコン膜、窒化シリコン膜、酸化窒化シリコン膜、またはスピノングラス膜である請求項 2、3 および 6 のいずれかの項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 12】 (a) 被加工膜上に、主鎖に Si-Si 結合を有する化合物を含むシリコン有機膜を形成する工程と、

(b) 前記シリコン有機膜上に感光性樹脂膜を形成する工程と、

(c) 前記感光性樹脂膜に対してパターン露光を行い、レジストパターンを形成する工程とを具備し、前記シリコン有機膜が、前記主鎖に Si-Si 結合を有する化合物と、不飽和結合を含有しない溶媒を少なくとも含む溶液を塗布することによって成膜されることを特徴とする

パターン形成方法。

【請求項13】 前記主鎖にSi-Si結合を有する化合物が、前記主鎖のシリコンに水素が結合した化合物であることを特徴とする請求項12に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体装置の製造方法に係り、特に、ウェハ基板表面に形成された薄膜の加工方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体素子の製造工程においては、酸化シリコン膜や窒化シリコン膜のような絶縁膜、配線材料、電極材料等の被加工膜を加工する工程が多く存在する。通常、これら被加工膜の加工は、被加工膜上に感光性樹脂膜を形成し、パターン露光を行なった後、現像工程を経てレジストパターンを形成し、さらに、このレジストパターンをエッチングマスクとして用いて、被加工膜をドライエッチングすることによりなされる。

【0003】近年、LSIの集積度の増加に伴うパターンの微細化により、パターンを形成するのに必要な解像性、露光量裕度、或はフォーカス裕度の不足が生じ、感光性樹脂の膜厚をできるだけ薄くし、これらのプロセスマージンを向上させる必要が生じている。しかしながら、感光性樹脂膜の薄膜化は、レジストのドライエッチング耐性の低下を招き、エッチング途中でレジストパターンが削れてなくなるという問題が生じる。

【0004】この問題を解決するために、被加工膜上にノボラック樹脂等の樹脂膜を下層レジストとして形成し、下層レジスト上に形成したレジストパターンを下層レジストに転写し、下層レジストをエッチングマスクとして用いて被加工膜を加工する3層レジスト法や2層レジスト法といったパターン転送方法が従来から用いられている。

【0005】以下、3層レジスト法について、図5、6を参照して説明する。まず、基板21上に形成された被加工膜22上に下層レジスト23、中間層24、上層レジスト25を順次形成し(図5(a))、上層レジスト25に対してパターン露光を行ない、レジストパターン25aを形成する(図5(b))。次いで、上層レジストパターン25aをエッチングマスクとして用いて、ドライエッチング法により中間層24をエッチングし(図5(c))、得られた中間層パターン24aをエッチングマスクとして用いて、下層レジスト23をエッチングする(図6(a))。

【0006】以上の方法で上層レジストパターン25aを下層レジスト23にパターン転写し、下層レジストパターン23aをエッチングマスクとして用いて、被加工膜22をエッチングする(図6(b))。そして、下層レジストパターン23aを被加工膜から選択的に剥離す

る(図6(c))。

【0007】しかしながら、この3層レジスト法では、上層レジストパターン25aを下層レジスト23にパターン転写するまでに、2回のエッチング工程が必要である。そのため、プロセスコストがかかるとともに、エッチング工程毎に生じる寸法変換差を無視することができなくなり、被加工膜を所望の寸法に加工することが困難であった。

【0008】また、2層レジスト法では、被加工膜上に下層レジスト、シリコン含有レジストを順次形成し、シリコン含有レジストに対してパターン露光を行ってレジストパターンを形成し、このレジストパターンをマスクして用いて、下層レジストをエッチングする。この方法では、3層レジスト法と比べると工程数を減らすことができるが、シリコン含有レジストを用いているため、通常のレジストを用いた場合と比べ、解像度が低下するという問題があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上の事情に鑑みてなされ、3層レジスト法において、エッチング工程数を減らし、かつエッチングで生じる寸法変化差を低減し、寸法制御性よく被加工膜を加工することを可能とする半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

【0010】本発明の他の目的は、3層レジスト法において、エッチング工程数を減らし、かつエッチングで生じる寸法変化差を低減し、寸法制御性よく被加工膜を加工することを可能とするパターン形成方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明(請求項1)は、(a)被加工膜上に、主鎖にSi-Si結合を有する化合物を含むシリコン有機膜を形成する工程と、(b)前記シリコン有機膜上にシリコン膜を形成する工程と、(c)前記シリコン膜上に感光性樹脂膜を形成する工程と、(d)前記感光性樹脂膜に対してパターン露光を行い、レジストパターンを形成する工程と、(e)前記レジストパターンをエッチングマスクとして用いて、前記シリコン膜および前記シリコン有機膜を一括してエッチングする工程と、(g)前記エッチングにより形成された前記シリコン膜及び前記シリコン有機膜のパターンをエッチングマスクとして用いて、前記被加工膜をエッチングする工程と、(h)前記シリコン有機膜を除去する工程と、を具備する半導体装置の製造方法を提供する。

【0012】本発明(請求項2)は、上述の半導体装置の製造方法(請求項1)において、前記被加工膜は、シリコン基板、導電性膜、有機系材料からなる絶縁膜、およびシリコン原子を含む絶縁膜からなる群から選ばれた一種であることを特徴とする。

【0013】本発明（請求項3）は、（a）シリコン原子を含む絶縁膜上に、シロキサン結合を有する化合物を含むシリコン有機膜を形成する工程と、（b）前記シリコン有機膜上にシリコン膜を形成する工程と、（c）前記シリコン膜上に感光性樹脂膜を形成する工程と、

（d）前記感光性樹脂膜に対してパターン露光を行い、レジストパターンを形成する工程と、（e）前記レジストパターンをエッチングマスクとして用いて、前記シリコン膜をエッチングする工程と、（g）前記エッチングにより形成された前記シリコン膜のパターンをエッチングマスクとして用いて、前記シリコン有機膜と前記シリコン原子を含む絶縁膜を一括してエッチングする工程と、（h）前記シリコン有機膜を除去する工程とを具備する半導体装置の製造方法を提供する。

【0014】本発明（請求項4）は、上述の半導体装置の製造方法（請求項3）において、前記シリコン有機膜は、シロキサン結合を有する化合物を有機溶剤に溶解して得た溶液を塗布した後、ベーキングすることにより形成されることを特徴とする。

【0015】本発明（請求項5）は、上述の半導体装置の製造方法（請求項3）において、前記シリコン有機膜は、Si-Si結合を主鎖に有する化合物を有機溶剤に溶解して得た溶液を塗布し、ベーキングし、酸素の存在する雰囲気下で加熱するかまたはエネルギービームを照射することにより形成されることを特徴とする。

【0016】本発明は、上述の半導体装置の製造方法（請求項1～5）において、前記シリコン有機膜の膜厚は、10～5000nmであることを特徴とする。

【0017】本発明は、上述の半導体装置の製造方法（請求項1～5）において、前記シリコン膜は、アモルファスシリコンまたはポリシリコンであることを特徴とする。

【0018】本発明は、上述の半導体装置の製造方法（請求項1～5）において、前記シリコン膜の膜厚は、10～5000nmであることを特徴とする。

【0019】本発明は、上述の半導体装置の製造方法（請求項1～5）において、前記シリコン有機膜の除去は、溶剤を用いて行われることを特徴とする。

【0020】本発明（請求項6）は、（a）シリコン原子を含む絶縁膜上に、シロキサン結合を有する化合物を含む第1のシリコン有機膜を形成する工程と、（b）前記シリコン有機膜上に、主鎖にSi-Si結合を有する化合物を含む第2のシリコン有機膜を形成する工程と、

（c）前記第2のシリコン有機膜上に感光性樹脂膜を形成する工程と、（d）前記感光性樹脂膜に対してパターン露光を行い、レジストパターンを形成する工程と、

（e）前記レジストパターンをエッチングマスクとして用いて、前記第2のシリコン有機膜をエッチングする工程と、（g）前記エッチングにより形成された前記第2のシリコン有機膜のパターンをエッチングマスクとして

用いて、前記第1のシリコン有機膜および前記シリコン原子を含む絶縁膜を一括してエッチングする工程と、

（h）前記第1のシリコン有機膜を除去する工程とを具備する半導体装置の製造方法を提供する。

【0021】本発明（請求項7）は、上述の半導体装置の製造方法（請求項6）において、前記第1のシリコン有機膜は、シロキサン結合を有する化合物を有機溶剤に溶解して得た溶液を塗布した後、ベーキングすることにより形成されることを特徴とする。

10 【0022】本発明（請求項8）は、上述の半導体装置の製造方法（請求項6）において、前記第1のシリコン有機膜は、Si-Si結合を主鎖に有する化合物を有機溶剤に溶解して得た溶液を塗布し、ベーキングし、酸素の存在する雰囲気下で加熱するかまたは紫外光を照射することにより形成されることを特徴とする。

【0023】本発明は、上述の半導体装置の製造方法（請求項1～8）において、前記シリコン有機膜の除去は、溶剤を用いて行われることを特徴とする。

20 【0024】本発明（請求項9）は、上述の半導体装置の製造方法（請求項1、5、6、8）において、前記主鎖にSi-Si結合を有する化合物は、ポリシランまたはポリシレンであることを特徴とする。

【0025】本発明（請求項10）は、上述の半導体装置の製造方法（請求項1、3、6）において、前記工程（e）または（g）は、反応性プラズマエッチング、マグネトロン反応性プラズマエッチング、電子ビームプラズマエッチング、TCPエッチング、ICPエッチング、またはECRプラズマエッチングにより行われることを特徴とする。

30 【0026】本発明（請求項11）は、上述の半導体装置の製造方法（請求項2、3、6）において、前記シリコン原子を含む絶縁膜は、酸化シリコン膜、窒化シリコン膜、酸化窒化シリコン膜、またはスピノングラス膜であることを特徴とする。

【0027】本発明は、上述の半導体装置の製造方法（請求項1、3、6）において、前記工程（d）のパターン露光が、少なくとも電子ビームによる露光工程を含むことを特徴とする。

40 【0028】本発明（請求項12）は、（a）被加工膜上に、主鎖にSi-Si結合を有する化合物を含むシリコン有機膜を形成する工程と、（b）前記シリコン有機膜上に感光性樹脂膜を形成する工程と、（c）前記感光性樹脂膜に対してパターン露光を行い、レジストパターンを形成する工程とを具備し、前記シリコン有機膜が、前記主鎖にSi-Si結合を有する化合物と、不飽和結合を含有しない溶媒を少なくとも含む溶液を塗布することによって成膜されることを特徴とするパターン形成方法を提供する。

50 【0029】本発明（請求項13）は、上述のパターン形成方法（請求項12）において、前記主鎖にSi-S

i 結合を有する化合物が、前記主鎖のシリコンに水素が結合した化合物であることを特徴とする。

【0030】以下、本発明の半導体装置の製造方法について、より詳細に説明する。

【0031】最初に、本発明の第1の態様に係る半導体装置の製造方法について、図1、2を参照して説明する。

【0032】図1(a)に示すように、被加工膜2（例えばシリコン基板1上に形成された導電性膜2）上に、主鎖にSi-Si結合を有する化合物を含むシリコン有機膜3、シリコン膜4、感光性樹脂膜5を順次形成する。以下、各材料および成膜方法について説明する。

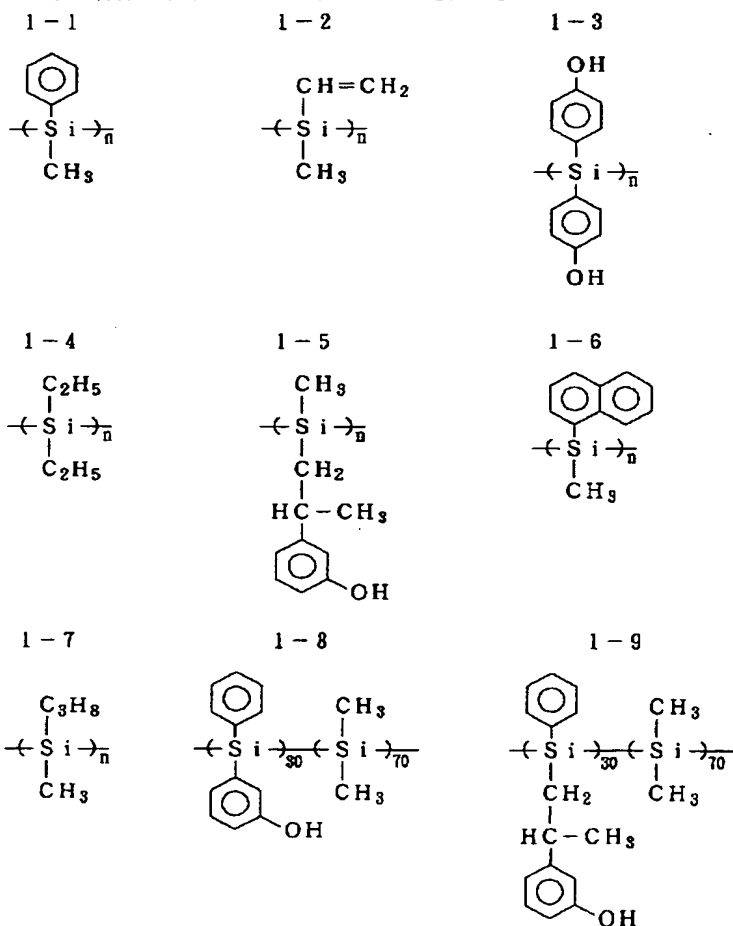
【0033】被加工膜としては、シリコン基板、シリコン基板上に成膜された配線材料、電極材料等からなる導電性膜、ポリイミド、SOG等の有機系材料からなる絶\*

\* 縁膜、またはブランクマスク材等を用いることができる。

【0034】まず、被加工膜2上に、下層レジストとして主鎖にSi-Si結合を有する化合物を含むシリコン有機膜3を以下の手順で形成する。即ち、Si-Si結合を主鎖に有する化合物を有機溶剤に溶解し、溶液材料を作成する。Si-Si結合を主鎖に有する化合物としては、例えば下記化学式1-1~1-19、および2-1~2-1-13に示すポリシラン、ポリシレン等を挙げることができる。なお、これらの化学式中のn、mは、正の整数を表わす。これらの化合物の分子量は、特に限定されないが、好ましくは200~100,000、より好ましくは500~30,000がよい。

【0035】

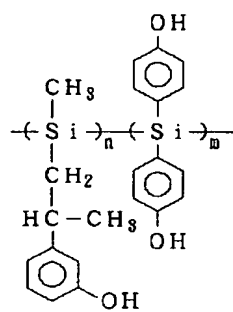
【化1】



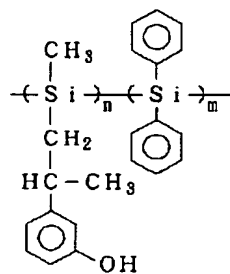
【0036】

【化2】

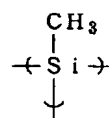
1-10



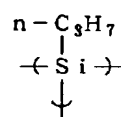
1-11



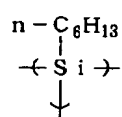
1-12



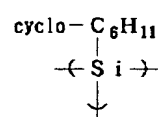
1-13



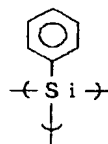
1-14



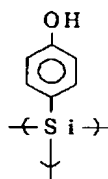
1-15



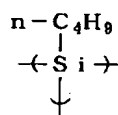
1-16



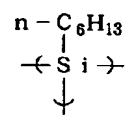
1-17



1-18



1-19



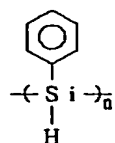
【0037】

【化3】

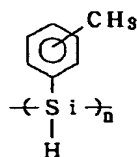
11

12

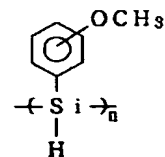
2-1



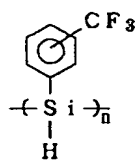
2-2



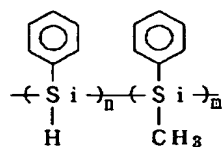
2-3



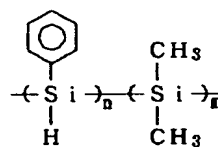
2-4



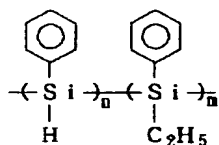
2-5



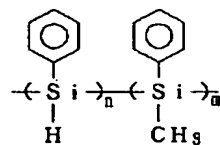
2-6



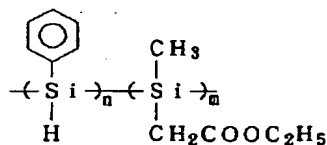
2-7



2-8



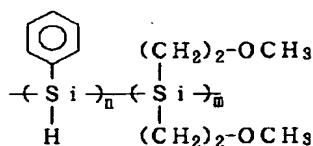
2-9



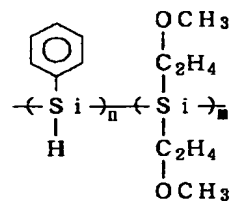
【0038】

\* \* 【化4】

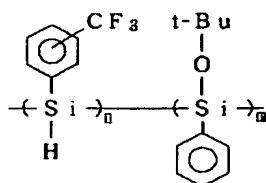
2-10



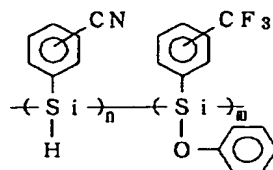
2-11



2-12



2-13



【0039】化合物は、一種類に限ることなく、数種類の化合物を混合してもよい。また、必要に応じて、貯蔵安定性をはかるために熱重合防止剤、基板等の密着性を向上させるために密着性向上剤を添加してもよい。有機溶剤としては、化合物を溶解するものであれば、特に限定されないが、例えば、アセトン、メチルエチルケト

ン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶剤、酢酸ブチル、酢酸イソアミル等のエステル系溶剤、アニソール等のエーテル系溶剤などの極性溶剤、トルエン、キシレン、ナフサ、クメン等の無極性溶剤が挙

げられる。

【0040】より好ましくは不飽和結合を含まない溶媒は、例えばアニソール、トルエン、キシレン、ナフサ、クメン等が好ましい。その理由は、不飽和結合は前記Si-Si結合を主鎖に有する化合物と反応し、溶媒中の酸素がシリコンと結合し、酸化反応が進行する。特に、前記化合物として、例えば上述の化学式2-1~2-9に示す、主鎖のシリコンに水素が結合した化合物を用いた場合、前記水素基と溶媒に含まれる不飽和結合の反応が高いため、酸化が起りやすい。従って、溶媒として不飽和結合を含まないものを使用することによって、溶液中での酸化の進行を抑えることができる。

【0041】以上の方法で溶液材料を作成し、被加工膜2上にスピンコーティング法で塗布した後、ベーキングすることで溶剤を気化し、シリコン有機膜3を成膜する。シリコン有機膜3の膜厚は、10~5000nm程度が好ましい。

【0042】次いで、中間層としてシリコン膜4をシリコン有機膜3上に形成する。シリコン膜4の膜厚は、10~5000nm程度が好ましい。シリコン膜4としては、アモルファスシリコン、ポリシリコンの他に、これらのシリコン膜にP、B、Asをドーブしたn型ポリシリコン、p型ポリシリコンも含まれる。

【0043】次に、上層レジストとして感光性樹脂膜5をシリコン膜4上に形成する。感光性樹脂膜5の種類としては、可視光、紫外光、X線、電子ビームなどのエネルギービームによりパターンニング可能な組成物であれば、特に限定はされない。感光性樹脂膜5の膜厚は、好ましくは10~5000nm、より好ましくは50~1000nmがよいが、露光時の解像性、フォーカス裕度、または露光量裕度を向上させるために、できるだけ薄い方がよい。

【0044】これらの感光性樹脂膜は、目的に応じて、ポジ型またはネガ型を選択して使用することができる。具体的には、ポジ型のレジストとしては、例えば、ナフトキノンジアジドとノボラック樹脂とからなるレジスト（IX-770、日本合成ゴム社製）、t-BOCで保護したポリビニルフェノール樹脂とオニウム塩とからなる化学増幅型レジスト（APEX-E、シップレー社製）などが挙げられる。また、ネガ型のレジストとしては、例えば、ポリビニルフェノールとメラミン樹脂および光酸発生剤からなる化学増幅型レジスト（XP-89131、シップレー社製）、ポリビニルフェノールとビスアジド化合物とからなるレジスト（RD-2000D、日立化成社製）などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0045】レジスト膜5中に発生する定在波により、レジストパターン5aの寸法制御性が劣化するのを防ぐために、感光性樹脂中に、紫外光を吸収するクマリン、クルクミン等の染料を添加して、レジスト膜5の透明度

を低下させてもよい。また、レジスト膜5上に上層反射防止膜を形成し、レジスト膜と空気との界面での光反射を低下させることで、レジスト膜中で発生する定在波を抑えてもよい。このような上層反射防止膜として、例えば、ヘキスト社製Aquatara等を挙げることができる。

【0046】図1(b)に示すように、感光性樹脂膜5をパターンニングしてレジストパターン5aを形成する。所望のパターンをもったマスクを通して露光光である可視光、紫外光などのエネルギービームを感光性樹脂膜5に対して照射する。露光光を照射するための光源としては、水銀灯、XeF（波長=351nm）、XeCl（波長=308nm）、KrF（波長=248nm）、KrCl（波長=222nm）、ArF（波長=193nm）、F2（波長=151nm）等のエキシマレーザーを挙げることができる。なお、露光光にはX線、或いは電子ビームを用いてもよい。

【0047】露光後の感光性樹脂膜5は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の有機アルカリ水溶液、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機アルカリ水溶液、キシレン、アセトンの有機溶媒を用いて現像処理が施され、レジストパターン5aが形成される。

【0048】図1(c)に示すように、レジストパターン5aをエッチングマスクとして用いて、シリコン膜4及びシリコン有機膜3を一括してエッチングする。

【0049】エッチング装置としては、例えば、反応性プラズマエッチング方式、マグネトロン反応性プラズマエッチング方式、電子ビームプラズマエッチング方式、TCPエッチング方式、ICPエッチング方式、或いはECRプラズマエッチング方式等のエッチング装置を使用することができる。

【0050】ソースガスとしては、SF<sub>6</sub>、NF<sub>3</sub>、F<sub>2</sub>、CF<sub>4</sub>、CF<sub>3</sub>Cl、CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>Br、CCl<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、CHF<sub>3</sub>、SiF<sub>4</sub>、Br<sub>2</sub>、I<sub>2</sub>、SF<sub>4</sub>、HBr、HI、Cl<sub>2</sub>等のハロゲン系ガスの中の少なくとも1種、またはこれらのガス系にAr、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>を添加したガス系を挙げることができる。これらのソースガスをエッチャントとして用いることにより、シリコン膜4及びシリコン有機膜3のエッチングを一括して行なうことができる。

【0051】また、これらのエッチャントを用いることにより、レジストに対するシリコン膜4及びシリコン有機膜3のエッチング選択比を高くとることができ、寸法制御性よく、シリコン膜4及びシリコン有機膜3のエッチングを行なうことができる。これは、これらのエッチャントがレジスト膜中に含まれる原子と、揮発性生成物を生成する反応が起こりにくいのにに対して、シリコン膜4及びシリコン有機膜3に含まれるシリコンとは化学反応を起こし、揮発性生成物が生じ、揮発していくことによる。特に、Cl<sub>2</sub>またはHBrを含むソースガスを用



いることが好ましく、これらのソースガスを用いることにより、シリコン膜4及びシリコン有機膜3を高選択比でエッチングすることができる。その結果、被加工膜2をエッチングする際に必要な膜厚をもったシリコン膜4及びシリコン有機膜3を、薄い膜厚のレジストパターン5aでエッチングすることができる。

【0052】図2(a)に示すように、以上の方法で形成したシリコン有機膜パターン3a、シリコン膜パターン4aをエッチングマスクとして用いて、被加工膜2をエッチングする。

【0053】被加工膜2のエッチング終了後、有機溶剤により、シリコン有機膜パターン3aを剥離する。シリコン有機膜パターン3a上にシリコン膜パターン4a或いはレジストパターン5aが残っている場合でも、下層のシリコン有機膜パターン3aを溶解除去することで、一緒に剥離することができる(図2(b))。

【0054】シリコン有機膜の剥離に使用可能な有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル等のエステル系溶剤、アニソール等のエーテル系溶剤などの極性溶剤、トルエン、キシレン、ナフサ、クメン等の無極性溶剤が挙げられる。

【0055】前記シリコン有機膜が酸性を示す場合は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の有機アルカリ水溶液、水酸化カリウム等の無機アルカリ水溶液といったアルカリ溶液で溶解除去することができる。また、シリコンの有機膜に対して高エネルギービームを照射して主鎖のSi-Si結合をシロキサン結合に変えて、フッ酸、パフアフッ酸、またはアセトン、メタノール、エタノール、イソプロパノール等の極性溶媒で溶解除去してもよい。

【0056】本発明の方法において、下層レジストとして使用される有機シリコン膜は、従来から3層レジストの下層レジストとして使用されてきたノボラック樹脂等の樹脂膜と同様の有機ポリマーであるため、これらの有機溶剤により、被加工膜に対し選択的に剥離することが可能である。

【0057】以上のようにして、中間層と下層レジストを一括してエッチングすることが可能となったため、被加工膜の加工までに必要なエッチングの工程数を減らすことができた。その結果、プロセスコストが低減されたばかりでなく、エッチング毎に生じる寸法変換差を小さくすることができ、所望の寸法で被加工膜をエッチング加工することが可能となった。

【0058】本発明の第2の態様に係る半導体装置の製造方法は、被加工膜として、シリコン原子を含む絶縁膜を用いるものであり、各工程は、上述の第1の態様と同

様である。なお、シリコン原子を含む絶縁膜としては、酸化シリコン膜、窒化シリコン膜、酸化窒化シリコン膜、またはスピノングラス膜を用いることができる。

【0059】ここで、酸化シリコン膜のエッチング方法について説明する。エッチング装置としては、例えば、反応性プラズマエッチング方式、マグネトロン反応性プラズマエッチング方式、電子ビームプラズマエッチング方式、TCPエッチング方式、ICPエッチング方式、或いはECRプラズマエッチング方式等のエッチング装置を使用することができる。

【0060】ソースガスとしては、シリコン膜及びシリコン有機膜に対する酸化シリコン膜のエッチング選択比がとれるものであれば、特に限定されないが、例えば $\text{SF}_6$ 、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_4\text{F}_8$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{C}_3\text{F}_8$ 等の弗素を含むガス系の中の少なくとも1種、またはこれらのガス系に $\text{Ar}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{O}_2$ を添加したガス系を挙げることができる。

【0061】これらのソースガスを用いてエッチングを行うと、シリコン膜およびシリコン有機膜の表面には重合膜が堆積するが、絶縁膜の表面には堆積しにくく、絶縁膜はシリコン膜および前記シリコン有機膜と比べてエッチングしやすくなる。

【0062】その結果、これらのソースガスを酸化シリコン膜のエッチングに用いることで、酸化シリコン膜の加工に必要な高い選択比を容易に得ることができ、寸法制御性よく、酸化シリコン膜のエッチングを行なうことができる。この時、シリコン膜或はシリコン有機膜の表面で重合膜の堆積が顕著となり、エッチング形状が劣化する場合は、例えば、ソースガスにアルゴンを添加するか、又は酸素を添加することによって重合膜を除去することが好ましい。

【0063】以上、被加工膜が酸化シリコン膜の場合について説明したが、窒化シリコン膜、酸化窒化シリコン膜およびスピノングラス膜の場合でも、酸化シリコン膜の場合と同様に、シリコン膜及びシリコン有機膜とのエッチング選択比を大きくとることができる。

【0064】次に、シリコン有機膜を第1の態様に係る方法と同様にして剥離することができる。この時、シリコン膜、レジストパターンがシリコン有機膜上に残っている場合でも、シリコン有機膜を溶解除去することで、一緒に剥離することができる。

【0065】次に、図3および図4を参照して、本発明の第3の態様に係る半導体装置の製造方法について説明する。

【0066】ウェハー基板11上に形成された被加工膜であるシリコン原子を含む絶縁膜12、例えば酸化シリコン膜または窒化シリコン膜上に、シロキサン結合を有する化合物を含むシリコン有機膜13を下層レジストとして形成する。シリコン有機膜13の膜厚は特に限定されないが、好ましくは10~5000nmがよい。シリ

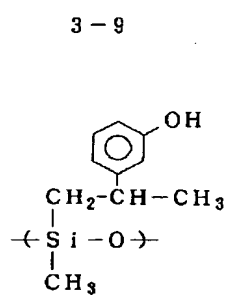
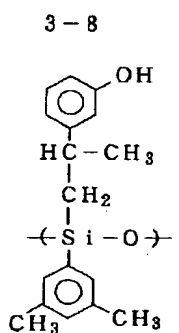
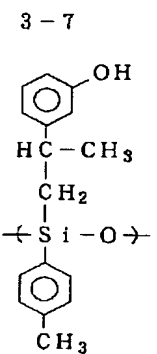
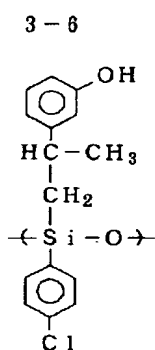
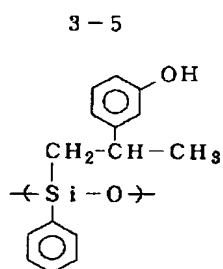
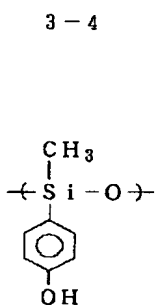
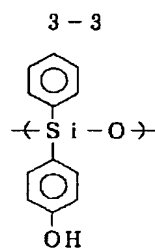
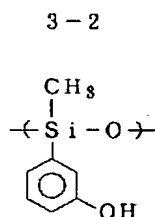
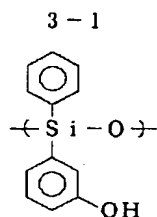
コン有機膜13は、次の1)、2)の2通りの方法で形成することができる。

【0067】1) シロキサン結合を有する化合物を有機溶剤に溶解し、溶液材料を作成する。シロキサン結合を主鎖に有する化合物としては、例えば下記式3-1~3-24に示すポリシロキサンを挙げることができる。これらの化学式中のnは、正の整数である。これらの化合物の分子量は特に限定されないが、好ましくは200~\*

\*100,000、特に好ましくは500~30,000がよい。化合物は一種類に限ることなく、数種類の化合物を混合してもよい。また、必要に応じて貯蔵安定性をはかるために熱重合防止剤、基板等の密着性を向上させるために密着性向上剤を添加してもよい。

【0068】

【化5】

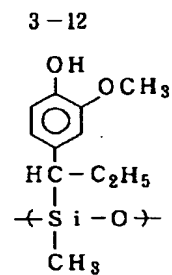
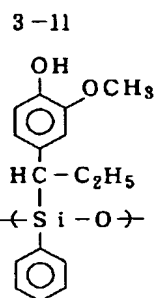
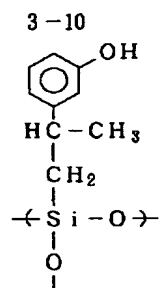


【0069】

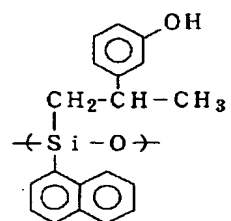
【化6】

(11)

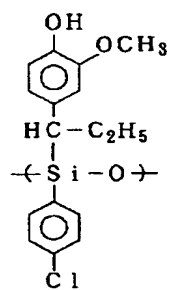
19



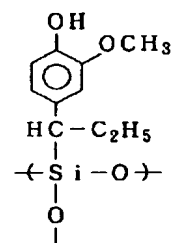
3-13



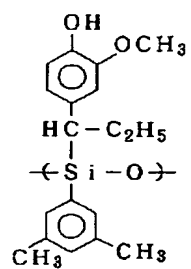
3-14



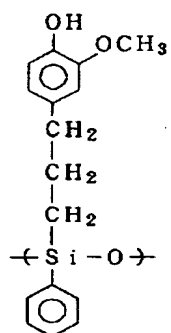
3-15



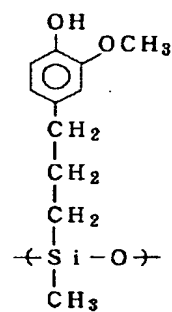
3-16



3-17



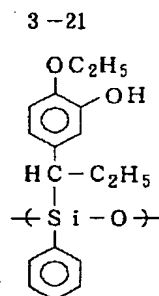
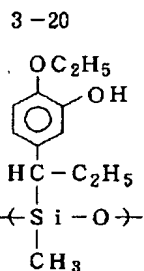
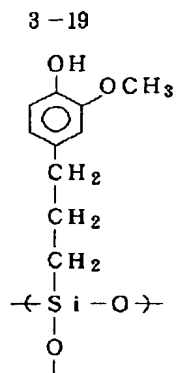
3-18



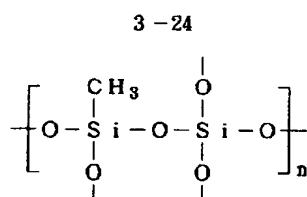
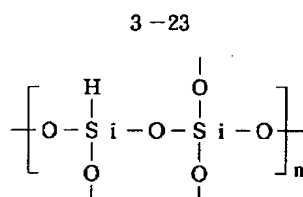
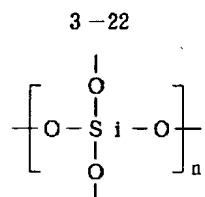
【0070】

【化7】

21



22



【0071】有機溶剤としては、化合物を溶解するものであれば特に限定されないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル等のエステル系溶剤、アニソール等のエーテル系溶剤などの極性溶剤、トルエン、キシレン、ナフサ、クメン等の無極性溶剤が挙げられる。

【0072】以上の方法で溶液材料を作成し、被加工膜上にスピコーティング法で溶液材料を塗布した後、ベーキングして溶剤を気化することにより、シリコン有機膜を成膜することができる。

【0073】2) Si-Si 結合を主鎖に有する化合物を有機溶剤に溶解して溶液材料を作成する。Si-Si 結合を主鎖に有する化合物としては、例えば下記式4-1~4-9に示すポリシラン或いはポリシレンを挙げることができる。これらの化合物の分子量は特に限定されないが、好ましくは200~100,000、特に好ましくは500~30,000がよい。化合物は、一種類に限ることなく、数種類の化合物を混合してもよい。また、必要に応じて貯蔵安定性をはかるために熱重合防止剤、基板等の密着性を向上させるために密着性向上剤を添加してもよい。

【0074】有機溶剤としては、化合物を溶解するものであれば特に限定されないが、例えば、アセトン、メチ

ルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル等のエステル系溶剤などの極性溶剤、トルエン、キシレン等の無極性溶剤が挙げられる。

【0075】以上の方法で溶液材料を作成し、被加工膜上にスピコーティング法で溶液材料を塗布した後、ベーキングして溶剤を気化することにより、シリコン有機膜13を成膜する。次いで、酸素の存在する雰囲気下で50℃~1000℃の範囲の温度でベーキングを行なうか、酸素の存在する雰囲気下で高エネルギービームを照射することで、シリコンとシリコンの結合を酸化させ、シロキサン結合を形成することができる。高エネルギービームとしては、紫外光、電子ビーム、イオンビーム、X線を挙げることができる。

【0076】以上のように形成したシリコン有機膜13の膜厚は、10~5000nm程度が好ましい。

【0077】次に、中間層としてシリコン膜14をシリコン有機膜13上に形成する。シリコン膜14の膜厚は、10~5000nm程度が好ましい。シリコン膜14としては、アモルファスシリコン、ポリシリコンの他に、これらのシリコン膜にP、B、Asをドーピングしたn型ポリシリコン、p型ポリシリコンも含まれる。

【0078】次に、上層レジストとして、感光性樹脂膜15をシリコン膜14上に形成する(図3(a))。感

30

40

50

光性樹脂膜15の種類としては、可視光、紫外光、X線、電子ビームなどのエネルギービームによりパターンニング可能な組成物であれば、特に限定されない。感光性樹脂膜15の膜厚は、10～5,000nmさらには50～1000nmが好ましいが、露光時の解像性、フォーカス裕度、或は露光量裕度を向上させるために、できるだけ薄い方がよい。また、これらの感光性樹脂膜は、目的に応じて、ポジ型またはネガ型を選択して使用することができる。

【0079】具体的な感光性樹脂の例は、ポジ型のレジストとしては、例えば、ナフトキノンジアジドとノボラック樹脂とからなるレジスト（IX-770、日本合成ゴム社製）、t-BOCで保護したポリビニルフェノール樹脂とオニウム塩とからなる化学増幅型レジスト（APEX-E、シップレー社製）などが挙げられる。また、ネガ型のレジストとしては、例えば、ポリビニルフェノールとメラミン樹脂及び光酸発生剤からなる化学増幅型レジスト（XP-89131、シップレー社製）、ポリビニルフェノールとビスアジド化合物とからなるレジスト（RD-2000D、日立化成社製）などが挙げられる。しかし、これらに限定されるものではない。

【0080】レジスト膜中に発生する定在波によりレジストパターンの寸法制御性が劣化するのを防ぐために、感光性樹脂膜中に紫外光を吸収するクリマン、クルクミン等の染料を添加して、レジスト膜の透明度を低下させてもよい。また、レジスト膜上に上層反射防止膜を形成し、レジスト膜と空気との界面での光反射を低下させることで、レジスト膜中で発生する定在波を抑えてもよい。このような上層反射防止膜として、例えばヘキスト社製Aquatarr等を挙げることができる。

【0081】次に、所望のパターンを有するマスクを通して露光光である可視光、紫外光などのエネルギービームをレジストに対して照射する。露光光を照射するための光源としては、水銀灯、XeF（波長=351nm）、XeCl（波長=308nm）、KrF（波長=248nm）、KrCl（波長=222nm）、ArF（波長=193nm）、F2（波長=151nm）等のエキシマレーザを挙げることができる。なお、露光光としてはレーザに限らず、X線、或いは電子ビームを用いてもよい。

【0082】露光後のレジストは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の有機アルカリ水溶液、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機アルカリ水溶液、キシレン、アセトン等の有機溶媒を用いて現像処理が施され、レジストパターン15aが形成される（図3（b））。

【0083】次に、レジストパターン15aをエッチングマスクとして用いて、シリコン膜14をエッチングする（図3（c））。エッチング装置としては、例えば、反応性プラズマエッチング方式、マグネトロン反応性プ

ラズマエッチング方式、電子ビームプラズマエッチング方式、TCPエッチング方式、ICPエッチング方式、或いはECRプラズマエッチング方式等のエッチング装置を使用することができる。

【0084】ソースガスとしては、SF<sub>6</sub>、NF<sub>3</sub>、F<sub>2</sub>、CF<sub>4</sub>、CF<sub>3</sub>Cl、CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>Br、CCl<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、CHF<sub>3</sub>、SiF<sub>4</sub>、Br<sub>2</sub>、I<sub>2</sub>、SF<sub>4</sub>、HBr、HI、Cl<sub>2</sub>等のハロゲン系ガスの中の少なくとも1種、またはこれらのガス系にAr、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>を添加したガス系を挙げることができる。

【0085】これらのソースガスをエッチャントとして用いることにより、レジストに対するシリコン膜14のエッチング選択比を高くとることができ、寸法制御性よくシリコン膜14のエッチングを行なうことができる。これは、これらのエッチャントがレジストに含まれる原子とは、揮発性生成物を生成する反応が起こりにくいものに対して、シリコン膜14に含まれるシリコンとは化学反応を起こし、揮発性生成物が生じ、揮発していくことによる。

【0086】特に、Cl<sub>2</sub>またはHBrを含むソースガスを用いることが好ましく、これらのソースガスを用いることにより、シリコン膜を高選択比でエッチングすることができる。その結果、スピニングガラス、酸化シリコン膜、または窒化シリコン膜等の絶縁膜をエッチングする際に、エッチングマスクとして機能するのに必要な膜厚を有するシリコン膜14を、薄い膜厚のレジストパターン15aをマスクとして用いてエッチングすることができる。

【0087】以上の方法で形成したレジストパターン15aおよびシリコン膜パターン14aをエッチングマスクとして用いて、シリコン有機膜13と酸化シリコン膜12を一括してエッチングする（図4（a））。エッチング装置としては、例えば反応性プラズマエッチング方式、マグネトロン反応性プラズマエッチング方式、電子ビームプラズマエッチング方式、TCREエッチング方式、ICPエッチング方式、或いはECRプラズマエッチング方式等のエッチング装置を使用することができる。

【0088】ソースガスとしては、シリコン膜14に対してシリコン有機膜13及び酸化シリコン膜12のエッチング選択比がとれるものであれば特に限定されないが、例えばSF<sub>6</sub>、NF<sub>3</sub>、CF<sub>4</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、CHF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>等の弗素を含むガス系の中の少なくとも1種、またはこれらのガス系にAr、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、CO、O<sub>2</sub>を添加したガス系を挙げることができる。

【0089】これらのソースガスをを用いてエッチングを行うと、シリコン膜およびシリコン有機膜の表面には重合膜が堆積するが、絶縁膜の表面には堆積しにくく、絶

縁膜はシリコン膜および前記シリコン有機膜と比べてエッチングしやすくなる。

【0090】その結果、これらのソースガスをシリコン有機膜及び酸化シリコン膜のエッチングに用いることで、シリコン有機膜及び酸化シリコン膜の加工に必要な高い選択比を容易に得ることができ、寸法制御性よくシリコン有機膜及び酸化シリコン膜のエッチングを一括して行なうことができる。この時、レジスト又は、シリコン膜の表面で重合膜の堆積が顕著となり、エッチング形状が劣化する場合は、例えば、ソースガスにアルゴンを添加するか、又は酸素を添加することによって重合膜を除去することが好ましい。

【0091】以上、被加工膜が酸化シリコン膜の場合について説明したが、被加工膜が窒化シリコン膜、酸化窒化膜、スピノングラス膜の場合も、シリコン膜をエッチングマスクとして高い選択比でエッチングを行なうことができる。

【0092】次に、シリコン有機膜13を溶剤で剥離する。本発明で用いたシリコン有機膜は、シロキサン結合を含むため、シリコン有機膜が酸性を示す場合は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の有機アルカリ水溶液、水酸化カリウム等の無機アルカリ水溶液といったアルカリ溶液で溶解除去することができる。また、シリコン有機膜に対して高エネルギービームを照射して主鎖のSi-Si結合をシロキサン結合に変えて、フッ酸、バッファフッ酸、またはアセトン、メタノール、エタノール、イソプロパノール等の極性溶媒で溶解除去してもよい。

【0093】その際、シリコン有機膜上にレジストパターン、或いはシリコン膜等が残っている場合でも、下層のシリコン有機膜が溶解除去されたため、同時に剥離することができる。

【0094】以上のように本発明の第3の態様によると、被加工膜が酸化シリコン、或いは窒化シリコンの場合、中間層と下層レジストからなるエッチングマスクに対する酸化シリコン膜（窒化シリコン膜）のエッチング選択比を高くとることが可能である。その結果、酸化シリコン膜（窒化シリコン膜）のエッチング途中でエッチングマスクが後退することなく、寸法制御性よく、酸化シリコン膜（窒化シリコン膜）のエッチングをすることが可能となる。

【0095】本発明の第4の態様に係る半導体装置の製造方法は、シリコン膜の代わりに、第1の態様において用いた、主鎖にSi-Si結合を有する化合物を含むシリコン有機膜（第2のシリコン有機膜）を用いるものである。この場合のレジストパターンをマスクとして用いて行われる第2のシリコン有機膜のエッチングは、第1～第3の態様と同様に行われる。

【0096】

【発明の実施の形態】

#### 実施例1

上述の式2-2に示す平均分子量8000のポリシラン8gをアニソール92gに溶解して下層レジストの溶液材料を作成した。シリコンウェハー1上に成膜された膜厚300nmのタングステン膜2上に、下層レジストの溶液材料をスピニング法により塗布した後、80℃で90秒間ベーキングを行い、下層レジスト膜3を形成した。この時の下層レジスト3の膜厚は300nmである。続いて、下層レジスト膜3上に、中間層として膜厚200nmのアモルファスシリコン膜4をLPCVD法により成膜した。

【0097】次いで、中間層4上にシップレー社製ポジ型化学増幅型レジストAPEX-Eを塗布し、98℃で120秒間ベーキングを行ない、上層レジスト膜5を形成した（図1（a））。この時の上層レジスト膜5の膜厚は200nmである。次に、KrFエキシマレーザー光を光源とした縮小光学型ステッパーを用いてパターン露光を行い（露光量30mJ/cm<sup>2</sup>）、98℃で120秒間のベーキングを行った後、0.21規定のTMAH現像液で現像処理を行い、0.18μmのL/Sパターン5aを形成した（図1（b））。

【0098】レジストパターン5aの膜厚は180nmである。レジストパターン5を断面SEM観察したところ、図1（b）に示すように、良好な形状でパターン形成できていることが確認できた。

【0099】以上のように形成したレジストパターン5をエッチングマスクとして用い、マグネトロン型RIE装置により、中間膜4と下層レジスト3を一括してエッチングした（図1（c））。ソースガスとして流量20SCCMのCl<sub>2</sub>を用い、励起電力300W、真空度30mTorrのエッチング条件でエッチングを行ったところ、レジストパターン5aが途中で削れてなくなることなく、中間層4と下層レジスト3を一括してエッチングすることができた。

【0100】レジストパターン5aの幅aと下層レジストパターン3aの幅bを断面SEMで測定することにより、中間層4と下層レジスト3のエッチングで生じた寸法変換差（＝下層レジスト3のパターン幅b－レジストパターン幅a）を求めたところ、10nmあることが分かった。また、エッチング終了後、残ったレジストパターン5aの膜厚は130nmである。

【0101】さらに、中間層パターン4aと下層レジストパターン3aをエッチングマスクとして用い、タングステン膜2のエッチングをマグネトロン型反応性イオンエッチング装置を用いて行った（図2（a））。ソースガスとして流量30SCCMのCCl<sub>4</sub>、流量20SCCMのO<sub>2</sub>を用い、励起電力350W、真空度15mTorrのエッチング条件でエッチングを行ったところ、中間層パターン4aと下層レジストパターン3aが途中で削れてなくなることなく、タングステン膜2のエッチ

ングを行なうことができた。この時のタングステン膜2は、垂直に異方性よくエッチングされており、エッチング前のレジストパターン5aの幅aと加工終了後のタングステン膜2aのパターン幅cを断面SEMで測定することにより、中間層4、下層レジスト3及び被加工膜2のエッチングで生じた寸法変換差（タングステン膜2aのパターン幅c－レジストパターン幅a）を求めたところ、15nmであり、許容範囲内（目標加工寸法180nmの10%以内）に収まっていることが分かった。

【0102】次に、乳酸エチルにウェハー基板1を180秒間浸透した後、純水でウェハー表面を洗浄し、タングステン膜2a上に付着したポリシランパターン3aを溶解除去した。その際、下地のポリシランパターン3aが溶解除去されたため、シリコンパターン4aとレジストパターン5aも同時に除去することができた（図2（b））。剥離後、タングステン膜2aの膜厚を測定したところ、300nmであり、タングステン膜2aの膜減りはなかったことが分かった。

【0103】また、タングステンの開口部の直下に位置するシリコンウェハー部分も溶解されておらず、レジストパターン、シリコンパターン、下層レジストパターンをタングステンおよびシリコンウェハーから選択的に剥離することができた。

#### 【0104】比較例1

実施例1と同様、シリコンウェハー21上に成膜された膜厚300nmのタングステン膜22上に、分子量5000のノボラック樹脂10gを乳酸エチル90gに溶解した溶液材料を塗布し、220℃で180秒間ベーキングを行ない、下層レジスト膜23を作成した。ベーキング後の下層レジスト膜23の膜厚は300nmである。次いで、下層レジスト23上に中間層として膜厚200nmのSiO<sub>2</sub>膜24をLPCVD法で成膜した（図5（a））。そして、実施例1と同様の方法でSiO<sub>2</sub>膜24上にレジストパターン25aを形成した。レジストパターン25aを断面SEM観察したところ、図5（b）に示すように、良好な形状でパターンニングできていることが分かった。

【0105】以上のように形成したレジストパターン25aをエッチングマスクとして用いて、中間膜のエッチングを行った（図5（c））。エッチング装置としては、マグネトロン型RIE装置を用い、ソースガスとして流量20SCCMのCl<sub>2</sub>を用い、励起電力300W、真空度30mTorrのエッチング条件でエッチングを行った。レジストパターン幅gと中間層のパターン幅hを断面SEMで測定し、中間層のエッチングで生じた寸法変換差（中間層のパターン幅h－レジストパターン幅g）を求めたところ、15nmあることが分かった。

【0106】次いで、中間層パターン24aをエッチングマスクとして用いて、下層レジスト23のエッチング

を行なった（図6（a））。エッチング装置にはマグネトロン型RIE装置を用い、ソースガスとして流量20SCCMのO<sub>2</sub>を用い、励起電力300W、真空度30mTorrのエッチング条件で、エッチングを行なった。レジストパターン幅dと下層レジストのパターン幅eを断面SEMで測定し、中間層24と下層レジスト23のエッチングで生じた寸法変換差を求めたところ、25nmあることが分かった。

【0107】次に、中間層パターン24aと下層レジストパターン23aをエッチングマスクとして用いて、タングステン膜22のエッチングを、マグネトロン型反応性イオンエッチング装置を用いて行なった（図6（b））。

ソースガスとして流量30SCCMのCCl<sub>4</sub>および流量20SCCMのO<sub>2</sub>を用い、励起電力350W、真空度15mTorrのエッチング条件でエッチングを行なったところ、中間層パターン24aと下層レジストパターン23aが途中で削れてなくなることなく、タングステン膜22のエッチングを行なうことができた。

【0108】レジストパターン25aのパターン幅dとタングステン膜のパターン幅fを断面SEMで測定し、中間層24、下層レジスト23及びタングステン膜22aのエッチングにより生じた寸法変換差（タングステン膜22aのパターン幅f－レジストパターン幅d）を求めたところ、35nmあり、許容範囲（目標加工寸法180nmの10%）を満たさないことが分かった。

【0109】最後に、下層レジストパターン23aを除去して、タングステンパターン22aを得ることができた（図6（c））。

【0110】実施例1と比較例1との比較から、本発明の方法により、3層レジスト法のエッチング工程を一回減らすことが可能となり、その結果、プロセスコストを減らすことができたばかりではなく、エッチング時に生じる寸法変換差を低減することができ、被加工膜を所望の寸法で加工することが可能となったことがわかる。

#### 【0111】比較例2

図上記式2-2に示す平均分子量800のポリシラン8gをアニソール92gに溶解して下層レジストの溶液材料を作成した。実施例1で成膜したタングステン膜22上に下層レジストの溶液材料をスピンコーティング法により塗布した後、80℃で90秒間ベーキングを行った。この時の下層レジスト26の膜厚は300nmである。そして、実施例1と同様の方法で下層レジスト26上にレジストパターン27を形成した。

【0112】レジストパターン27の断面形状をSEM観察したところ、図7に示すように、レジスト残りが生じていることが分かった。これは、シリコン有機膜とレジストが反応したためである。このように、シリコン有機膜とレジストは反応を起こし、正常なレジストプロファイルが得られない場合があるが、シリコン膜をシリコ

ン有機膜とレジストとの間に介在させることで、レジストとシリコン有機膜との反応を防ぐことができ、良好なレジストプロファイルを得ることが出来る。

### 【0113】実施例2

上記式1-1に示す平均分子量8000のポリシラン8gをトルエン92gに溶解して下層レジストの溶液材料を作成した。シリコンウェハー1上に成膜された膜厚500nmのTEOS酸化膜2上に下層レジストの溶液材料をスピコーティング法により塗布した後、80℃で90秒間ベーキングを行った。この時の下層レジスト3の膜厚は100nmである。続いて、下層レジスト3上に中間層4として膜厚100nmのポリシリコンをLPCVD法で成膜した。そして、中間層4上に東京応化工業社製ネガ型化学増幅型レジストTDUR-N009を塗布し、98℃で120秒間ベーキングを行なった(図1(a))。この時のレジスト5の膜厚は150nmである。

【0114】次に、KrFエキシマレーザー光を光源とした縮小光学型ステッパーを用いてパターン露光を行い(露光量30mJ/cm<sup>2</sup>)、98℃で120秒間のベーキングを行った後、0.27規定のTMAH現像液で現像処理を行い、0.18μmL/Sのレジストパターン5aを形成した。レジストパターン5aの膜厚は130nmである。レジストパターン5aを断面SEM観察したところ、図1(b)に示すように良好な形状でパターン形成できていることが確認できた。

【0115】以上のように形成したレジストパターンをエッチングマスクとして用いて、マグネトロン型RIE装置により、中間膜4と下層レジスト3のエッチングを行った(図1(c))。ソースガスとして流量20SCCMのHBrを用い、励起電力300W、真空度30mTorrのエッチング条件でエッチングを行ったところ、レジストパターン5aが途中で削れてなくなることなく、中間層4と下層レジスト3を一括してエッチングすることができた(図1(c))。

【0116】図1(c)に示すように、中間層パターン4aと下層レジストパターン3aの加工形状は、垂直に異方性よくエッチングされており、レジストパターン幅aと下層レジストパターン4aのパターン幅bを断面SEMで測定することによって、中間層4及び下層レジスト3のエッチングで生じた寸法変換差を求めたところ、10nmあることが分かった。また、エッチング終了後、残ったレジストの膜厚は100nmである。

【0117】さらに、中間層パターン4aと下層レジストパターン3aをエッチングマスクとして用い、マグネトロン型反応性イオンエッチング装置により、TEOS酸化膜のエッチングを行った(図2(a))。ソースガスとして流量30SCCMのC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、流量30SCCMのCO、流量160SCCMのArを用い、励起電力350W、真空度15mTorrのエッチング条件でエ

ッチングを行ったところ、中間層パターン4aと下層レジストパターン3aが途中で削れてなくなることなく、TEOS酸化膜2のエッチングを行なうことができた。この時のTEOS酸化膜2は、垂直に異方性よくエッチングされており、レジストパターン幅aと加工されたTEOS酸化膜2aのパターン幅cを断面SEMで測定することによって、中間層4、下層レジスト3及びTEOS酸化膜2のエッチングで生じた寸法変換差を求めたところ、15nmあり、許容範囲内(目標加工寸法180nmの10%以内)を満たしていることが分かった。

【0118】次に、アニソールに180秒間浸透した後、純水でウェハー1の表面を洗浄し、TEOS酸化膜パターン2a上の下層レジストパターン3aを溶解除去した。その際、シリコン膜4とレジストパターン5aも下地である下層レジストパターン3aが溶解除去されたため、同時に除去された(図2(b))。下層レジストパターン3aの剥離後、TEOS酸化膜パターン2aの膜厚を測定したところ、500nmあり、TEOS酸化膜パターン2aは溶解されず、膜減りしていないことが分かった。

【0119】また、TEOS酸化膜パターン2aの開口部の直下に位置するシリコンウェハー部分も溶解されておらず、レジストパターン、シリコンパターン、下層レジストパターンをTEOS酸化膜パターンおよびシリコンウェハーと選択的に剥離することができた。

### 【0120】比較例3

シリコン基板31上に、実施例3と同様の方法で作成したTEOS酸化膜32上に、LPCVD法により膜厚200nmのポリシリコン膜33を形成した。次に、実施例1と同様の方法でポリシリコン膜33上にレジスト34を塗布し(図8(a))、次いで0.18μmL/Sのレジストパターン34aを形成した(図8(b))。更に、レジストパターン34aをエッチングマスクとして用いて、ポリシリコン膜33のエッチングをマグネトロン型反応性イオンエッチング装置を用いて行なった(図9(a))。

【0121】即ち、ソースガスとして流量30SCCMのHBrを用い、励起電力500W、真空度40mTorrのエッチング条件でエッチングを行なったところ、レジストパターン34aがエッチング途中で削れてなくなることなく、ポリシリコン膜33をエッチングすることができた。

【0122】続いて、パターンニングされたポリシリコン膜33aをマスクとして用い、マグネトロン型エッチング装置によりTEOS酸化膜32をエッチングした。ソースガスとして流量20SCCMのC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、および流量40SCCMのArを用い、励起電力200W、真空度40mTorrのエッチング条件でエッチングを行なったところ、ポリシリコン膜33aはエッチング途中で削れてなくなることなく、TEOS酸化膜32を加工



し、TEOS酸化膜パターン32aを形成することができた(図9(b))。

【0123】次に、エッチングマスクとして用いたポリシリコン膜33aの剥離を、ケミカルドライエッチング装置を用いて行なった。ソースガスとして流量30SCCMのHBrを用い、励起電力400W、真空度30mTorrのエッチング条件でエッチングを行なったところ、ポリシリコン膜33aを剥離することができた(図9(c))。

【0124】しかしながら、TEOS酸化膜パターン32aの開口部の直下に位置するシリコンウェハの部分Aもエッチングされていることが分かった。このように、ポリシリコン膜33aをエッチングマスクとして用いると、剥離の際に下地膜のエッチングすべきではない部分までエッチングされてしまうという問題が生じることが分かる。

#### 【0125】実施例3

上述の式2-5に示す、平均分子量8000のポリシラン8gをキシレン92gに溶解して下層レジストの溶液材料を作成した。シリコンウェハ1上で成膜された膜厚500nmのSiN膜2上に、下層レジストの溶液材料をスピンコーティング法により塗布した後、80℃で90秒間ベーキングを行なった。この時の下層レジスト3の膜厚は200nmである。続いて、下層レジスト3上に中間層4として膜厚100nmのリンドープポリシリコンをLPCVD法で成膜した。続いて、中間層4上にシップレー社製ネガ型化学増幅型レジストXP89131を塗布し、98℃で120秒間ベーキングを行なった

(図1(a))。この時のレジスト5の膜厚は150nmである。

【0126】次に、KrFエキシマレーザー光を光源とした縮小光学型ステッパーを用いてパターン露光を行い(露光量30mJ/cm<sup>2</sup>)、98℃で120秒間のベーキングを行なった後、0.27規定のTMAH現像処理を行い、0.18μmL/Sのレジストパターン5aを形成した。レジストパターン5aの膜厚は130nmである。レジストパターン5aを断面SEM観察したところ、図1(b)に示すように良好な形状でパターン形成できていることが確認できた。

【0127】以上のように形成したレジストパターン5aをエッチングマスクとして用い、マグネトロン型RIE装置により中間膜4と下層レジスト3を一括してエッチングした(図1(c))。ソースガスとして流量420SCCMのCF<sub>4</sub>を用い、励起電力300W、真空度30mTorrのエッチング条件でエッチングを行なったところ、レジストパターン5aが途中で削れてなくなることなく、中間層4と下層レジスト3を一括してエッチングすることができた(図1(c))。

【0128】図1(c)に示すように、中間層パターン4aと下層レジストパターン3aの加工形状は垂直に異

方性よくエッチングされており、レジストパターン幅aと下層レジストパターン3aのパターン幅bを断面SEMで測定し、中間層4及び下層レジスト3のエッチングで生じた寸法変換差を求めたところ、断面SEMで観察できる測定限界(5nm)以下だった。また、エッチング終了後、残ったレジストパターン5aの膜厚は100nmである。

【0129】さらに、中間層パターン4aと下層レジストパターン3aをエッチングマスクとして用い、SiN膜2のエッチングをマグネトロン型反応性イオンエッチング装置を用いて行なった(図2(a))。ソースガスとして流量30SCCMのCHF<sub>3</sub>、流量80SCCMのCO、流量80SCCMのAr、および流量5SCCMのO<sub>2</sub>を用い、励起電力350W、真空度3mTorrのエッチング条件でエッチングを行なったところ、中間層パターン4と下層レジストパターン3が途中で削れなくなることなく、SiN膜2のエッチングを行なうことができた。

【0130】この時のSiN膜2は垂直に異方性よくエッチングされており、エッチング前のレジストパターン幅aと加工終了後のSiN膜パターン2aのパターン幅cを断面SEMで測定し、中間層4、下層レジスト3及びSiN膜2のエッチングにより生じた寸法変換差を求めたところ、断面SEMで観察できる測定限界(5nm)以下であり、許容範囲内(目標加工寸法180nmの10%以内)に収まっていることが分かった。

【0131】次に、ウェハ基板1を180℃で180秒間ベーキングし、赤外吸収スペクトルを測定したところ、1100cm<sup>-1</sup>付近でシロキサン結合による吸収が観測された。これは、ベークによりポリシラン中のSi-Si結合が酸化されたためである。続いて、フッ酸にウェハ基板1を120秒間浸漬させた後、純水でウェハを洗浄し、シリコン有機膜3を溶解除去した。その際、シリコン有機膜3上のポリシリコン膜4も同時にSiN膜、ウェハ基板を溶解することなく選択的に剥離することができた。

#### 【0132】実施例4

シリコンウェハ11上に成膜がなされた膜厚300nmのTEOS酸化膜12上に、下層レジスト13として東レダウコーニング社製のスピンオングラス(商品名FOX)をスピンコーティング法で塗布した後、空气中で200℃で120秒間ベーキングを行なった。この時のスピンオングラスの膜厚は100nmである。続いて、スピンオングラス13上に中間層として膜厚300nmのアモルファスシリコン膜14をスパッター法で成膜した。そして、アモルファスシリコン膜14上に東京応化工業社製ポジ型化学増幅型レジストTDUR-P007を塗布し、98℃で120秒間ベーキングを行なった(図3(a))。この時のレジストの膜厚は200nmである。

【0133】次に、KrFエキシマレーザー光を光源とした縮小光学型ステッパーを用いてパターン露光を行い（露光量 $30\text{ mJ/cm}^2$ ）、 $98^\circ\text{C}$ で120秒間のベーキングを行った後、0.21規定のTMAH現像液で現像処理を行い、 $0.18\text{ }\mu\text{mL/S}$ のレジストパターン15aを形成した（図3（b））。このレジストパターン15aの膜厚は $170\text{ nm}$ である。レジストパターン15aを断面SEM観察したところ、図3（b）に示すように、良好な形状でパターンが形成されていることが確認できた。

【0134】以上のように形成したレジストパターン15aをエッチングマスクとして用い、マグネトロン型RIE装置によりアモルファスシリコン膜14をエッチングした（図3（c））。即ち、ソースガスとして流量 $20\text{ SCCM}$ の $\text{Cl}_2$ を用い、励起電力 $300\text{ W}$ 、真空度 $30\text{ mTorr}$ のエッチング条件でエッチングを行ったところ、レジストパターン15aが途中で削れてなくなることなく、エッチングすることができた。

【0135】なお、エッチング終了後、残ったレジストパターン15aの膜厚は $100\text{ nm}$ である。エッチング前のレジストパターン15aの幅dとアモルファスシリコンパターン14aの幅eを断面SEMで測定することにより、アモルファスシリコンのエッチングで生じた寸法変換差（アモルファスシリコンのパターン幅e－レジストパターン幅d）を求めたところ、 $5\text{ nm}$ あることが分った。

【0136】さらに、アモルファスシリコンパターン14aをエッチングマスクとしてとして用いて、マグネトロン型RIE装置により、スピニングガラス膜13とTEOS酸化膜12を一括してエッチングした（図4（a））。ソースガスとして流量 $30\text{ SCCM}$ の $\text{C}_4\text{F}_8$ 、流量 $20\text{ SCCM}$ のArを用い、励起電力 $350\text{ W}$ 、真空度 $15\text{ mTorr}$ のエッチング条件でエッチングを行ったところ、アモルファスシリコンパターン14aが途中で削れてなくなることなく、エッチングを行なうことができた。

【0137】エッチング前のレジストパターン15aの幅dと加工終了後のTEOS酸化膜パターン12aのパターン幅fを断面SEMで測定することにより、アモルファスシリコン膜14、スピニングガラス膜13及びTEOS酸化膜12のエッチングで生じた寸法変換差（TEOS酸化膜パターン12aのパターン幅f－レジストパターン15aの幅d）を求めたところ、 $10\text{ nm}$ で許容範囲内（目標加工寸法 $180\text{ nm}$ の10%以内）にあることが分った。

【0138】次に、0.27規定のTMAH現像液にウェハー基板11を120秒間浸漬した後、純水でウェハー11の表面を洗浄し、スピニングガラス膜パターン13aを溶解除去した。その際、シリコン膜14とレジストパターン15aも下地のスピニングガラス膜パターン

13aが除去されたため、同時に除去することができた（図4（b））。剥離後、TEOS酸化膜パターン12aの膜厚を測定したところ、 $300\text{ nm}$ であり、TEOS酸化膜パターン12aは溶解していないことが分った。

【0139】また、TEOS酸化膜パターン12aの開口部の直下に位置するシリコンウェハー部分も溶解されておらず、レジストパターン、シリコン膜、下層レジストをTEOS酸化膜およびシリコンウェハーと選択的に剥離することができた。

#### 【0140】比較例4

シリコンウェハー41上に、実施例4と同様の方法で作成したTEOS酸化膜42上に、分子量 $5000$ のノボラック樹脂 $10\text{ g}$ を乳酸エチル $90\text{ g}$ に溶解した溶液材料を塗布し、 $220^\circ\text{C}$ で180秒間ベーキングを行ない、下層レジスト膜43を作成した。ベーキング後の下層レジスト膜43の膜厚は $300\text{ nm}$ である。

【0141】次に、下層レジスト43上に中間層として膜厚 $200\text{ nm}$ の $\text{SiO}_2$ 膜44をLPCVD法で成膜した。そして、実施例4と同様の方法で、 $\text{SiO}_2$ 膜44上にレジスト膜45を形成し（図10（a））、これをパターンニングしてレジストパターン45aを形成した（図10（b））。このレジストパターン45aを断面SEM観察したところ、図10（b）に示すように、良好な形状でパターンニングできていることが分った。

【0142】以上のように形成したレジストパターン45aをマスクとして用いて、中間膜44のエッチングを行った（図10（c））。エッチング装置にはマグネトロン型RIE装置を用い、ソースガスとして流量 $20\text{ SCCM}$ の $\text{C}_4\text{F}_8$ 、流量 $100\text{ SCCM}$ のCO、流量 $200\text{ SCCM}$ のArを用い、励起電力 $300\text{ W}$ 、真空度 $30\text{ mTorr}$ のエッチング条件でエッチングを行った。レジストパターン幅jと中間層パターン44aのパターン幅kを断面SEMで測定し、中間層44のエッチングで生じた寸法変換差（中間層パターンのパターン幅k－レジストパターン幅j）を求めたところ、 $15\text{ nm}$ あることが分った。

【0143】次に、中間層パターン44aをマスクとして用いて下層レジスト43のエッチングを行なった。エッチング装置としてはマグネトロン型RIE装置を用い、ソースガスとして流量 $20\text{ SCCM}$ の $\text{O}_2$ を用い、励起電力 $300\text{ W}$ 、真空度 $30\text{ mTorr}$ のエッチング条件でエッチングを行った。レジストパターン幅jと下層レジストパターン43aのパターン幅lを断面SEMで測定し、中間層と下層レジストのエッチングで生じた寸法変換差（下層レジストのパターン幅l－レジストパターン幅j）を求めたところ、 $20\text{ nm}$ あることが分かった。

【0144】更に、中間層パターン44aと下層レジストパターン43aをマスクとして用いて、TEOS酸化

膜42のエッチングを、マグネトロン型反応性イオンエッチング装置により行った(図11(a))。ソースガスとして流量30SCCMの $C_4F_8$ 、流量20SCCMのCOおよび流量100SCCMのArを用い、励起電力350W、真空度15mTorrのエッチング条件でエッチングを行ったところ、中間層パターン44aと下層レジストパターン43aが途中で削れてなくなることなく、TEOS酸化膜42のエッチングを行なうことができた。

【0145】レジストパターン45aのパターン幅jとTEOS酸化膜パターン42aのパターン幅mを断面SEMで測定し、中間層44、下層レジスト43及びTEOS酸化膜42のエッチングにより生じた寸法変換差(TEOS酸化膜42のパターン幅m-レジストパターン幅j)を求めたところ、35nmあり、許容範囲(目標加工寸法180nmの10%以内)に収まらないことが分かった。

【0146】以上のように、本比較例の方法では、本発明の方法よりもエッチング工程が1回多く、即ち、発明の方法により3層レジスト法のエッチング工程を一回減らすことが可能となったが分かる。その結果、プロセスコストを減らすことができたばかりでなく、エッチング時に生じる寸法変換差を低減することができ、被加工膜を所望の寸法で加工することが可能となった。

#### 【0147】比較例5

実施例4と同様にして、シリコンウエハー51上に作成したTEOS酸化膜52上に、LPCVD法で膜厚200nmのポリシリコン膜53を形成した。次に、実施例4と同様の方法でポリシリコン膜上にレジスト54を塗布し(図12(a))、0.18 $\mu$ mL/Sのレジストパターン54aを形成した(図12(b))。

【0148】更に、レジストパターン54aをエッチングマスクとして用いて、ポリシリコン膜53のエッチングを、マグネトロン型反応性イオンエッチング装置を用いて行なった。ソースガスとして流量30SCCMのHBrを用い、励起電力500W、真空度40mTorrのエッチング条件でエッチングを行なったところ、レジストパターン54がエッチング途中で削れてなくなることなく、ポリシリコン膜53をエッチングすることができた(図12(c))。

【0149】続いて、パターンニングされたポリシリコンパターン53aをエッチングマスクとして用いて、TEOS酸化膜52をマグネトロン型エッチング装置を用いてエッチングした。ソースガスとして流量20SCCMの $C_4F_8$ 、および流量40SCCMのArを用い、励起電力200W、真空度40mTorrのエッチング条件でエッチングを行なったところ、ポリシリコンパターン53aがエッチング途中で削れてなくなることなく、TEOS酸化膜パターン52aを形成することができた(図13(a))。

【0150】次に、エッチングマスクとして用いたポリシリコンパターン53aの剥離をケミカルドライエッチング装置を用いて行なった。ソースガスとして流量30SCCMのHBrを用い、励起電力400W、真空度30mTorrのエッチング条件でエッチングを行なったところ、ポリシリコンパターン53aを剥離することができた(図13(b))。しかし、シリコンウエハー51の露出する部分Aもエッチングされていることが分かった。

10 【0151】このように、ポリシリコンパターン53aのみをエッチングマスクとして用いると、剥離の際に下地膜のエッチングすべきではない部分までエッチングされてしまうという問題が生じることが分かる。

#### 【0152】実施例5

シリコンウエハー11上に成膜がなされた膜厚300nmのTEOS酸化膜12上に、下層レジスト13として東レダウコーニング社製のSiO<sub>2</sub>膜12上に、下層レジスト13として東レダウコーニング社製のスピノングラス(商品名FOX)をスピノコーティング法で塗布した後、酸素濃度30ppmの窒素雰囲気下で350℃で120秒間ベーキングを行った。この時のスピノングラスの膜厚は100nmである。続いて、スピノングラス13上に中間層として膜厚300nmのポリシラン膜14を成膜した。ポリシラン膜14は、化学式2-13に示す平均分子量30,000のポリシラン5gをアニソール95gに溶解して作成した溶液をスピノコーティング法により塗布した後、160℃で120秒間ベーキングを行うことにより成膜した。

20 【0153】そして、ポリシラン膜14上にシップレー社製ボジ型化学増幅型レジストAPEX-Eを塗布し、98℃で120秒間ベーキングを行なった(図3(a))。この時のレジストの膜厚は200nmである。

30 【0154】次に、KrFエキシマレーザ光を光源とした縮小光学型ステッパーを用いてパターン露光を行い(露光量24mJ/cm<sup>2</sup>)、98℃で120秒間のベーキングを行った後、0.21規定のTMAH現像液で現像処理を行い、0.18 $\mu$ mL/Sパターン15aを形成した(図3(b))。レジストパターン15aの膜厚は170nmである。レジストパターン15aの断面を観察したところ、図3(b)に示すように、良好な形状でパターンが形成されていることが確認できた。

40 【0155】以上のように形成したレジストパターン15aをエッチングマスクとして用い、マグネトロン型RIE装置によりシリコン有機膜14をエッチングした(図3(c))。即ち、ソースガスとして流量100SCCMのCl<sub>2</sub>を用い、励起電力300W、真空度30mTorrのエッチング条件でエッチングを行なったところ、レジストパターン15aが途中で削れてなくなることなく、エッチングすることができた。

【0156】なお、エッチング終了後、残ったレジストパターン15aの膜厚は90nmである。エッチング前のレジストパターン15aのパターン幅dとポリシランパターン14aのパターン幅eを断面SEMで測定することにより、有機シリコン膜のエッチングで生じた寸法変換差（ポリシランパターンのパターン幅e-レジストパターンのパターン幅d）を求めたところ、7nmあることが分った。

【0157】さらに、ポリシランパターン14aをエッチングマスクとしてとして用いて、マグネトロン型RIE装置により、スピニングガラス膜13とSiO<sub>2</sub>膜12を一括してエッチングした（図4（a））。ソースガスとして流量10SCCMのC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、流量100SCCMのCO、流量200SCCMのArを用い、励起電力800W、真空度60mTorrのエッチング条件でエッチングを行ったところ、ポリシランパターン14aが途中で削れてなくなることなく、エッチングを行なうことができた。

【0158】エッチング前のレジストパターン幅dと加工終了後のSiO<sub>2</sub>膜パターン12aのパターン幅fを断面SEMで測定することにより、ポリシラン膜14、スピニングガラス膜13、およびSiO<sub>2</sub>膜12のエッチングで生じた寸法変換差（SiO<sub>2</sub>膜パターン12aのパターン幅f-レジストパターン15aのパターン幅d）を求めたところ、12nmで許容範囲内（目標加工寸法0.18μmの10%以内）にあることが分った。

【0159】次に、0.27規定のTMAH現像液にウェハー基板11を120秒間浸漬した後、純水でウェハー11の表面を洗浄し、スピニングガラス膜パターン13aを溶解除去した。その際、ポリシランパターン14aとレジストパターン15aも下地のスピニングガラス膜パターン13aが除去されたため、同時に除去することができた（図4（b））。剥離後、SiO<sub>2</sub>膜パターン12aの膜厚を測定したところ、300nmであり、SiO<sub>2</sub>膜パターン12aは溶解していないことが分った。

【0160】また、SiO<sub>2</sub>膜パターンの開口部の直下に位置するシリコンウェハー部分も溶解されておらず、レジストパターン、ポリシランパターン、スピニングガラス膜パターンを、SiO<sub>2</sub>膜パターンおよびシリコンウェハーと選択的に剥離することができた。

#### 【0161】実施例6

本実施例では、実施例2において、パターン露光を電子ビームで行った場合について説明する。まず実施例2と同様にして、シリコンウェハー1上にTEOS酸化膜2、下層レジスト3、ポリシリコン4、およびレジスト5を順次形成した。次いで、電子ビーム描画装置（JBX-5DII、JEOL社製）を用い、加速電圧50keV、ドーズ量10μC/cm<sup>2</sup>で描画を行った。次に、実施例1と同様にして露光後の加熱、現像処理を行

ったところ、図1（b）に示すように、良好な形状で0.18μmラインアンドスペースパターン5aが形成できていることが分かった。

【0162】その後、実施例2と同様にしてTEOS酸化膜2を加工した後、下層レジストパターン3aをアニソールで溶解除去することによって、レジストパターン5a、ポリシリコンパターン4aおよび下層レジストパターン3aを、TEOS酸化膜パターン2aおよびシリコンウェハー1に対し選択的に剥離した。

【0163】このように、本発明では、パターン露光を、紫外光のみならず電子ビームを用いて行うことも可能である。レジスト直下が導電性のあるシリコン膜からなるため、描画中にチャージアップが生ずることなく、位置ずれのないレジストパターンを得ることができる。

#### 【0164】実施例7

本実施例では、実施例4において、パターン露光を電子ビームで行った場合について説明する。まず実施例2と同様にして、シリコンウェハー上にTEOS酸化膜、下層レジスト、ポリシリコン、およびレジストを順次形成した。次いで、電子ビーム描画装置（JBX-5DII、JEOL社製）を用い、加速電圧50keV、ドーズ量10μC/cm<sup>2</sup>で描画を行った。次に、実施例1と同様にして露光後の加熱、現像処理を行ったところ、図1（b）に示すように、良好な形状で0.18μmラインアンドスペースパターンが形成できていることが分かった。

【0165】その後、実施例2と同様にしてTEOS酸化膜を加工した後、下層レジストをアニソールで溶解除去することによって、レジストパターン、ポリシリコンおよび下層レジストを、TEOS酸化膜およびシリコンウェハーに対し選択的に剥離した。

【0166】このように、本発明では、パターン露光を、紫外光のみならず電子ビームを用いて行うことも可能である。レジスト直下が導電性のあるシリコン膜からなるため、描画中にチャージアップが生ずることなく、位置ずれのないレジストパターンを得ることができる。

#### 【0167】実施例8

上記化学式1-1、1-13、2-1、および2-12を溶媒であるアニソール、キシレン、トルエン、クメンにそれぞれ溶解し、16種類のポリシラン溶液を調製した。配合量はいずれの溶液でもポリシラン8g、溶媒92gとした。次いで、溶液を紫外光から遮断する遮光瓶に入れ、室温で一ヶ月間保存した。そして、それぞれの溶液をシリコンウェハー上に塗布し、80℃で60秒間ベーキングを行って溶媒を気化させ、シリコン有機膜を成膜した。

【0168】次に、赤外分光法でそれぞれの膜についてシロキサン結合の生成量を調べた。シロキサン結合による吸収強度をSi-フェニル結合による吸収強度で規格化して求めたシロキサン結合の生成量（=シロキサン結

10

20

30

40

50

合よる吸収ピークの面積／S iーフェニル結合による吸収ピークの面積)を下記表 1 に示す。

\*【0169】

\*【表 1】

	式 1-1	式 1-13	式 2-1	式 2-12
アニソール	0.08	0.07	0.21	0.18
トルエン	0.04	0.08	0.18	0.19
キシレン	0.07	0.08	0.20	0.18
クメン	0.08	0.08	0.23	0.19
シクロヘキサノン	0.90	1.00	1.40	1.35

【0170】続いて、実施例 1 と同様の方法で成膜したレジストとシリコン有機膜とのエッチング選択比を調べた結果を下記表 2 に示す。エッチング条件は、実施例 1 でレジストパターンをエッチングマスクとしてシリコン有機膜をエッチングした場合と同様の条件とした。また、エッチングレートの測定はベタ膜で行った。レジス ※

※トのエッチングレートは、75nm/分である。なお、エッチング選択比は、(シリコン有機膜のエッチングレート) / (レジストのエッチングレート) で定義した。

【0171】

【表 2】

	式 1-1	式 1-6	式 2-1	式 2-10
アニソール	4.2	3.9	5.2	5.1
トルエン	4.2	3.8	5.1	5.1
キシレン	4.1	3.9	4.9	4.9
クメン	4.1	3.9	5.3	5.1
シクロヘキサノン	1.2	1.3	1.1	1.1

【0172】上記表 2 から、酸化を抑えたシリコン有機膜を成膜することができたため、レジストと高いエッチング選択比がとれていることが分かる。

【0173】比較例 6

実施例 4 の 4 種類のポリシランをシクロヘキサノンに溶解して、4 種類の溶液材料を作成した。配合量はいずれの溶液でもポリシラン 8g、シクロヘキサノン 92g とした。そして、実施例 8 と同様にして酸化の進行状態、およびレジストとのエッチング選択比を調べた。

【0174】上記表 1 から、シクロヘキサノン溶媒を用いて調製した溶液で作成した膜では酸化が進んでおり、溶液保存中にポリシランの酸化が進んでいることがわかる。これは、シクロヘキサノンが他の化合物と反応し易い不飽和結合をもっているためと思われる。また、上記表 2 から、シリコン有機膜の酸化が進んでいるために、レジストとのエッチング選択比が低下していることが分かる。

【0175】本比較例と実施例との比較から、不飽和結合を含まない溶媒を用いることにより、貯蔵安定性が増加し、酸化の進行を抑えたシリコン有機膜を抑えることができることがわかる。その結果、レジストとのエッチング選択比を高く維持することが可能となり、レジストの膜厚を薄くすることができる。

【0176】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の第 1 および第 2 の態様によれば、3 層レジスト法において、レジ

ストパターンをマスクとして用いて中間層と下層レジストを一括してエッチングすることにより、被加工膜の加工までに必要なエッチング工程数を減らし、かつエッチング時に生じる寸法変化差を低減し、寸法制御性よく被加工膜を加工することが可能である。また、本発明の第 3 および第 4 の態様によれば、3 層レジスト法において、中間層をマスクとして用いて下層レジストおよび被加工膜を一括してエッチングすることにより、被加工膜の加工までに必要なエッチング工程数を減らし、かつエッチング時に生じる寸法変化差を低減し、寸法制御性よく被加工膜を加工することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の第 1 および第 2 の態様に係る半導体装置の製造方法を工程順に示す断面図。

【図 2】本発明の第 1 および第 2 の態様に係る半導体装置の製造方法を工程順に示す断面図。

【図 3】本発明の第 3 および第 4 の態様に係る半導体装置の製造方法を工程順に示す断面図。

【図 4】本発明の第 3 および第 4 の態様に係る半導体装置の製造方法を工程順に示す断面図。

【図 5】比較例 1 に係る半導体装置の製造方法を工程順に示す断面図。

【図 6】比較例 1 に係る半導体装置の製造方法を工程順に示す断面図。

【図 7】比較例 2 におけるレジストパターンの断面形状を SEM 観察した結果を示す断面図。

【図8】比較例3に係る半導体装置の製造方法を工程順に示す断面図。

【図9】比較例3に係る半導体装置の製造方法を工程順に示す断面図。

【図10】比較例4に係る半導体装置の製造方法を工程順に示す断面図。

【図11】比較例4に係る半導体装置の製造方法を工程順に示す断面図。

【図12】比較例5に係る半導体装置の製造方法を工程順に示す断面図。

【図13】比較例5に係る半導体装置の製造方法を工程順に示す断面図。

【符号の説明】

1, 11, 21, 31, 41, 51…シリコン基板  
2, 22…タングステン膜  
2a, 22a…タングステンパターン  
3, 23, 26, 43…下層レジスト膜

3a, 23a, 26a, 43a…下層レジストパターン

4, 14…アモルファスシリコン膜

4a, 14a…アモルファスシリコンパターン

5, 25, 45…上層レジスト膜

5a, 25a, 45a…上層レジスト膜パターン

24, 44…SiO<sub>2</sub>膜

24a, 44a…SiO<sub>2</sub>膜パターン

15, 27, 34, 54…レジスト

15a, 27a, 34a, 54a…レジストパターン

10 12, 32, 42, 52…TEOS酸化膜

12a, 32a, 42a, 52a…TEOS酸化膜パターン

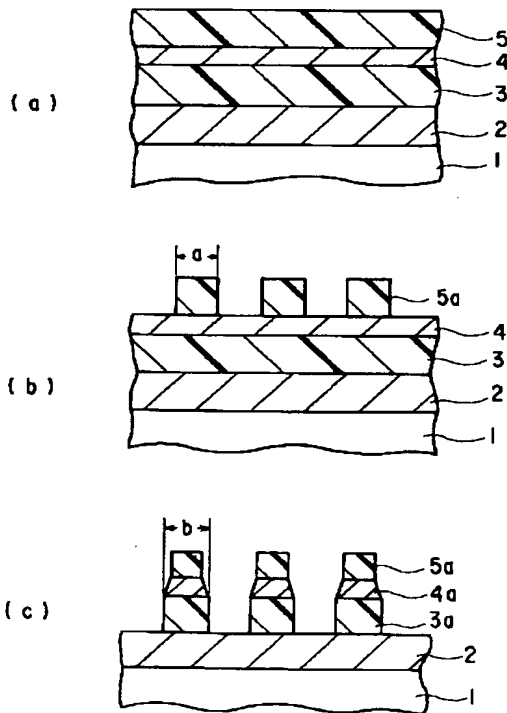
13…スピノングラス

13a…スピノングラスパターン

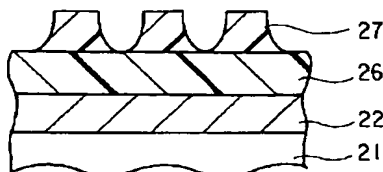
33, 53…ポリシリコン膜

33a, 53a…ポリシリコンパターン

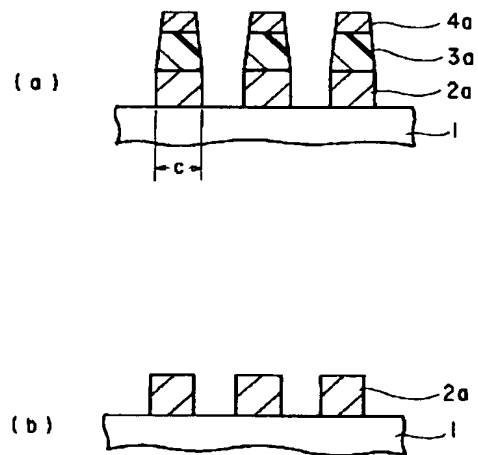
【図1】



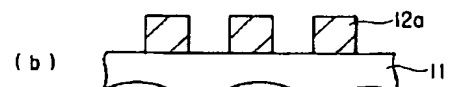
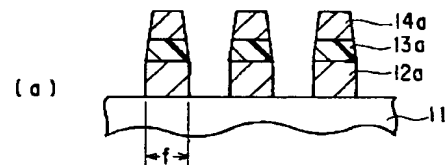
【図7】



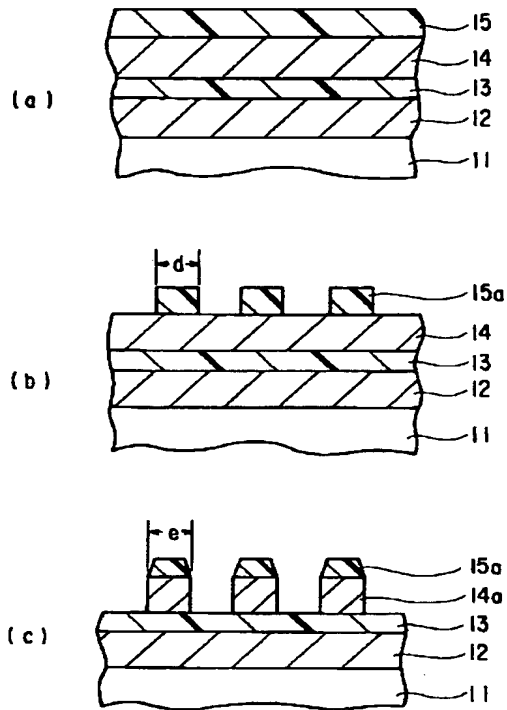
【図2】



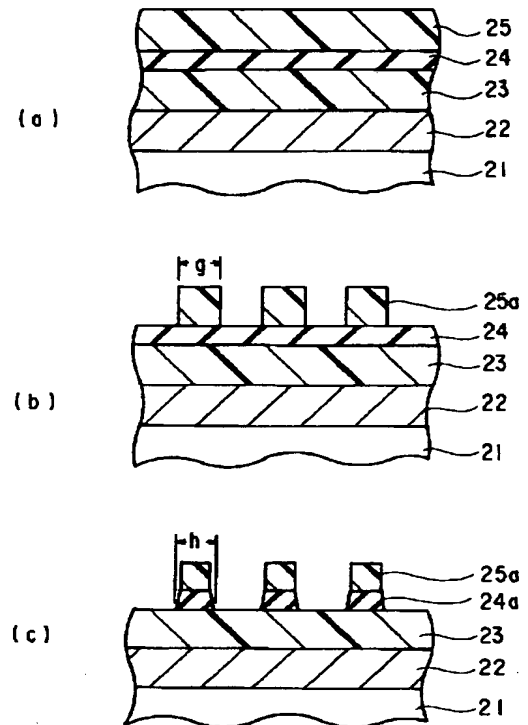
【図4】



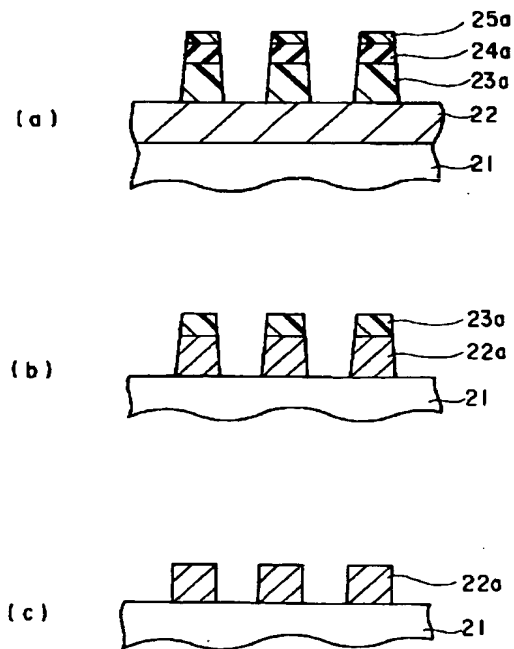
【図3】



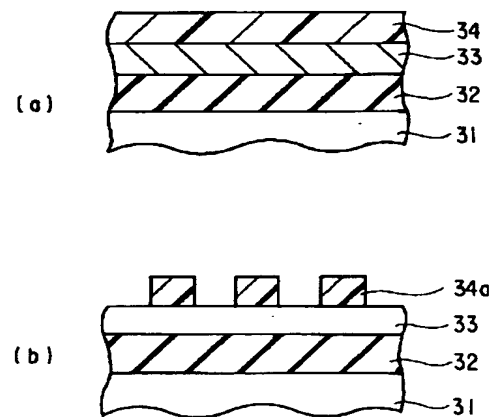
【図5】



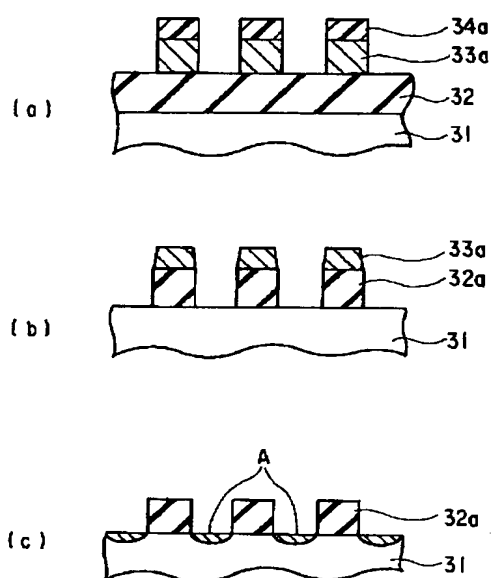
【図6】



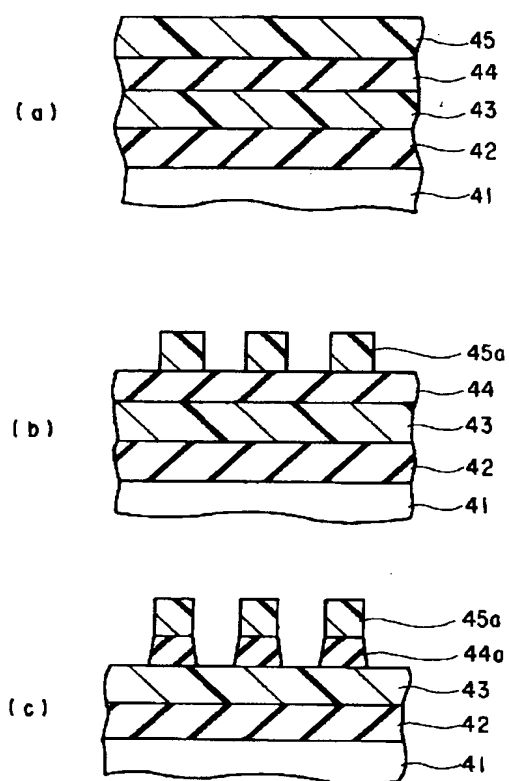
【図8】



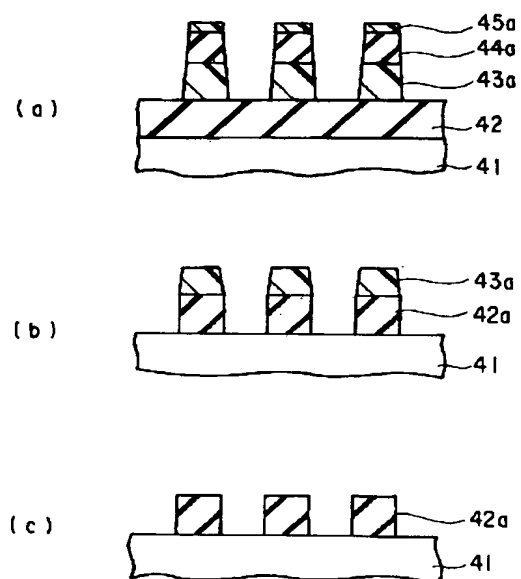
【図 9】



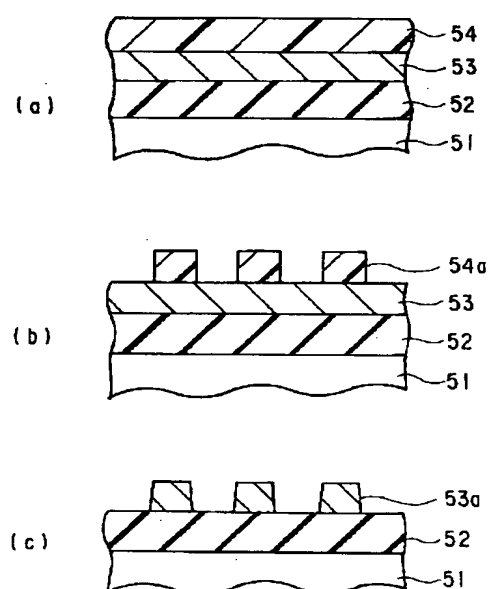
【図 10】



【図 11】

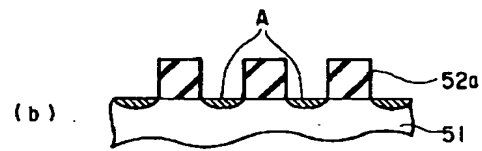
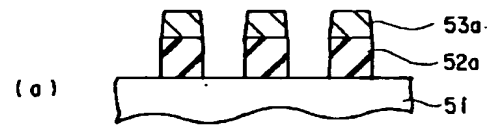


【図 12】





【図 1 3】



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**